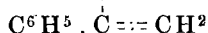
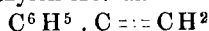


oder das Diphenyl-Dimethylen-Aethan



aus den Einwirkungsprodukten darzustellen. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Aus allen den hier mitgetheilten Versuchen von anderen Chemikern und von mir geht hervor, dass das Triphenylbenzol bei Einwirkung der Salzsäure auf Acetophenon sich durch einfache Wasserabspaltung in derselben Weise bildet, wie das Mesitylen aus dem Aceton und jedenfalls, dass bei der Entstehung desselben die Bildung des Chlorides $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CCl}^2 \cdot \text{CH}^3$ als Zwischenglied nicht angenommen werden darf. Der Vorwurf, welchen Hr. Heyne Hrn. Berthold und mir durch den Inhalt seiner Mittheilung in indirecter Weise gemacht hat, muss ich ihm deshalb in directer Form zurückgeben; Hr. Heyne hat weder den äusseren Verlauf bei Bildung des Triphenylbenzols richtig zu beobachten, noch auch die dabei stattfindenden inneren Vorgänge richtig zu interpretiren verstanden.

Universitätslaboratorium Halle a./S., März 1875.

117. Louis Henry: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Löwen.

(Eingegangen am 27. März.)

§ I.

Ueber Propargylverbindungen von L. Henry.

Den Propargylverbindungen, die ich früher bekannt gemacht habe, kann ich das Chlorid $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ und Jodid $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$ beifügen.

Das Chlorid erhält man durch Einwirkung von PCl_3 auf Propargylalkohol. Die farblose und sehr bewegliche Flüssigkeit besitzt einen sehr unangenehmen Geruch; sie ist in Wasser unlöslich und besitzt bei 5° eine Dichtigkeit von 1.0454.

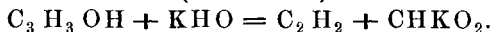
Die berechnete Dampfdichte ist 2.57; die gefundene 2.61. Unter gewöhnlichem Druck siedet sie bei 65° .

Das Jodid erhält man durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor auf Propargylalkohol. Man darf es nicht destilliren. Nach einiger Zeit wurde es in kaltes Wasser gegossen, wo es sich in eine feste Masse verwandelte. Es stellt einen weissen Körper dar, der aber schnell am Lichte braun wird und einen stark stechenden Geruch besitzt. Er ist in Alkohol und Aether sehr löslich und krystallisirt aus Alko-

hollösungen in feinen Nadeln; es ist ein filzartiger Körper, der in Wasser sehr wenig löslich ist und bei 48 bis 49^o schmilzt.

Diese beiden Produkte wurden analysirt.

Mit Aetzkali erhitzt, zersetzt sich der Propargylalkohol glatt in Acetylen und Ameisensäure (Kohlensäure)



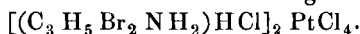
Diese Reaction ist ein sehr interessantes Vorlesungsexperiment und beweist, dass Propargylalkohol die folgende Formel (die ich schon früher angab) besitzt, $CH \equiv C - CH_2 (OH)$.

§ II.

Additionsprodukte des Allylamins von L. Henry.

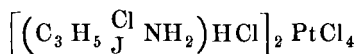
Das Allylamin verbindet sich mit Brom unter heftiger Reaction; auf diese Weise erhält man nur ein harziges Produkt. Die Salze geben aber bessere Resultate: die Reaction geht glatt vor sich, wenn man das Brom mit einer wässrigen, salzsauren Allylaminlösung mischt. Das Produkt, $(C_3 H_5 Br_2 NH_2) HCl$, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in schön ausgebildeten Prismen.

Mit Platinchlorid giebt es ein in schönen, rothen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung



Durch Einwirkung von caustischen Alkalien auf $(C_3 H_5 Br_2 NH_2) HCl$ erhält man Allylamindibromid, $(C_3 H_5 Br_2 NH_2)$. Dieses ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Oel; über Schwefelsäure getrocknet bildet es eine harzige, braune Masse, welche, meiner Ansicht nach, ein mehr oder weniger verändertes Dibromid ist. Es ist mir in der That nicht mehr gelungen, daraus das ursprüngliche krystallisirte, chlorwasserstoffsäure Salz zu bekommen.

Chlorjod (J Cl) verbindet sich auch leicht mit wässrigem, salzsauren Allylamin. Das Produkt $(C_3 H_5 \begin{smallmatrix} J \\ Cl \end{smallmatrix} NH_2) HCl$ ist in Wasser löslich, krystallisirt nicht und bildet beim Trocknen eine harzige Masse; mit Platinchlorid giebt es ein Doppelsalz, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, aber aus warmem Wasser in schönen, gelbrothen Platten krystallisirt und die folgende Zusammensetzung:



besitzt.

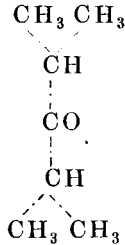
Alle diese Produkte wurden analysirt¹⁾.

¹⁾ Ich stellte das Allylamin nach der Methode von Hofmann, welche ich am besten fand, durch Einwirkung von $H_2 SO_4$ auf Senföl dar. Es wird Schwefel in ansehnlicher Menge in Freiheit gesetzt, und findet sich derselbe, wenn man das Reactionsprodukt mit Wasser versetzt. Er entsteht ohne Zweifel bei der Reaction von CSO auf $H_2 SO_4$, denn es entweicht SO_2 .

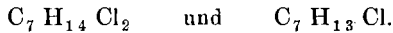
§ III.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff, C_7H_{12} , von L. Henry.

Mittelst Isobutyron, $C_7H_{14}O$, habe ich den Kohlenwasserstoff, C_7H_{12} , dargestellt. Das Isobutyron

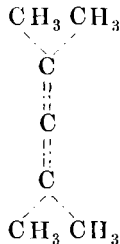


erhält man durch trockne Destillation von isobuttersaurem Kalk. Durch Einwirkung von PCl_5 auf $C_7H_{14}O$ bekommt man zwei Produkte:



Das erste, $C_7H_{14}Cl_2$, zersetzt sich beim Sieden in HCl und $C_7H_{13}Cl$. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118 bis 120° siedet und die bei 9° die Dichtigkeit 0.9513 besitzt. Die Dampfdichte wurde berechnet 4.58 und gefunden 4.61. Diese beiden Chlorprodukte geben, wenn man sie längere Zeit mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, den Kohlenwasserstoff C_7H_{12} .

Er bildet eine farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei etwa 70° siedet; er giebt Additionsprodukte mit Brom u. s. w., ist nicht acetylenartig und besitzt sicher die folgende Structurformel:

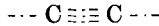


Ich will diesem Kohlenwasserstoff den Namen Tetramethylallen geben. (Siehe unten.)

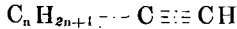
Im vorigen Jahre veröffentlichte ich ¹⁾ eine Classificationsmethode der zahlreichen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} , auf ihre innere Structur gegründet. Ich will hier nur wiederholen, dass ich diese Kohlenwasserstoffe in drei Gruppen vertheilt habe nach der Zahl der Kohlenstoffketten, zwischen denen die mehrfache Bindung existirt, oder zwischen denen die Wasserstoffziehung stattfindet.

¹⁾ Bulletin de l'académie de Bruxelles. T. XXXVIII, p. 452.

Erste Gruppe. Die zwei Moleküle Wasserstoff entzieht man an zwei Kohlenstoffgruppen. Die Kohlenwasserstoffe besitzen die folgende Struktur:



Sie sind acetylenartig; aber nur diejenigen der folgenden Zusammensetzung:



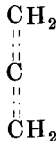
besitzen den wirklich acetylenartigen Charakter. Der einfachste ist Acetylen; die anderen sind nur Substitutionsprodukte desselben:



Zweite Gruppe. Hier liefern drei Kohlenstoffgruppen die zwei Moleküle Wasserstoff. Die Kohlenwasserstoffe besitzen die Struktur:

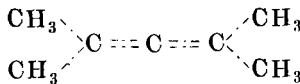


Der einfachste dieser ist:



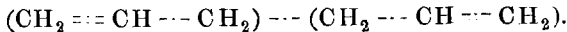
Die anderen sind nur Substitutionsderivate des letzteren, wie das durch

Hrn. Reboul entdeckte Valerylen: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{C} \equiv \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, oder das von mir oben beschriebene Tetramethylallen:



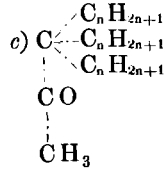
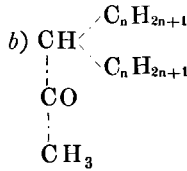
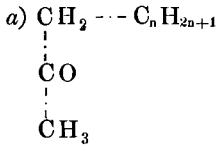
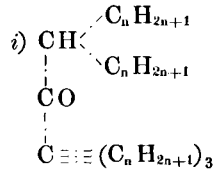
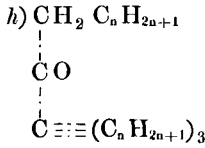
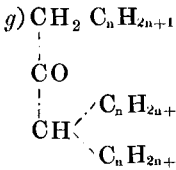
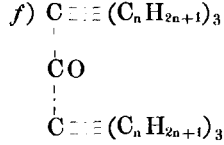
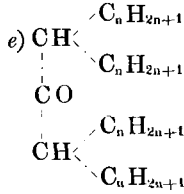
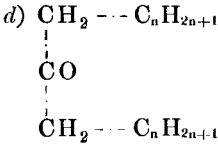
Dritte Gruppe. Vier Kohlenstoffgruppen liefern die zwei Moleküle Wasserstoff. Diese Kohlenwasserstoffe sind zwei Mal zweiwerthig und können angesehen werden, als wären sie aus zwei Resten zweiwerthiger Kohlenwasserstoffe zusammengesetzt.

So ist wahrscheinlich die Constitutionsformel des Diallyls die folgende:

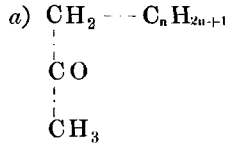


Diese drei Gruppen sind in verschiedene Klassen vertheilt.

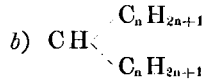
Die Acetone von verschiedener Zusammensetzung können auch Kohlenwasserstoffe liefern, die eine bestimmte Constitution besitzen und die in die beiden ersten Gruppen gestellt sind. Theoretisch kann man alle die Acetone vom gewöhnlichen Aceton ableiten, indem man Wasserstoff durch Radicale ($\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$) in einer Kohlenstoffgruppe CH_3 oder in den beiden CH_3 ersetzt.

1. Wasserstoffersetzung in einer Gruppe CH_3 :2. Wasserstoffersetzung in den beiden Gruppen CH_3 :

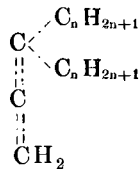
Wie man weiter unten sehen kann, hat Hr. Bruylants bewiesen, dass die Acetone der Zusammensetzung:



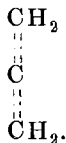
gerade wie die Aldehyde acetylenartige Kohlenwasserstoffe erzeugen $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{ --- } \text{C} \equiv \text{CH}$. Die Acetone der Formel



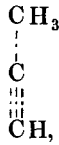
müssen, meiner Meinung nach, vierwerthige Kohlenwasserstoffe liefern, die nicht acetylenartig sind und die Formel



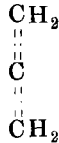
haben; sie sind Substitutionsderivate der einfachsten



Es giebt zwei Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_3 H_4$.
Einer, acetylenartig:



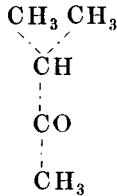
wird Allylen genannt; der zweite:



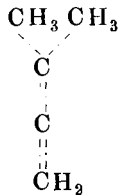
ist nicht acetylenartig und ich schlage vor, ihn Allen zu nennen. Man erhält ihn wahrscheinlich durch Electrolyse von itaconsaurem Kali.

Die Ersetzung von Wasserstoff durch die Radicale $C_n H_{2n+1}$ in dem Kohlenwasserstoff Allen lässt uns einer grossen Zahl Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_n H_{2n-2}$ rationelle Namen geben.

Ich habe vor, das Isopropylmethylketon

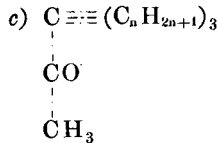


zu bearbeiten. Dasselbe wird mir sehr wahrscheinlich den Kohlenwasserstoff

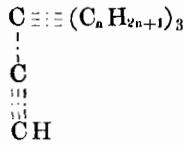


liefern, welcher, nach meiner Meinung, mit dem aus Amylen durch Hrn. Reboul erhaltenen Valerylen identisch sein muss.

Die Acetone der Formel

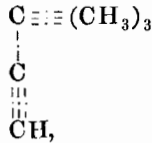


müssen ohne Zweifel acetylenartige Kohlenwasserstoffe

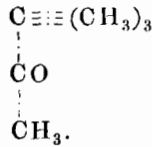


geben.

Man ist jetzt in meinem Laboratorium beschäftigt mit der Darstellung des Trimethylallylens,

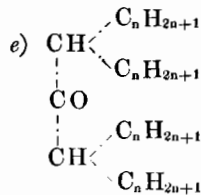


mittelt Pinakolin,

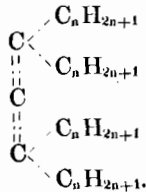


Die Acetone der sechs letzteren Formeln können keine acetylenartigen Kohlenwasserstoffe liefern.

Von den Acetonen der Formel

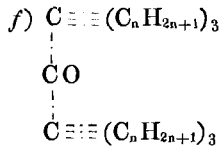


können sich nur Kohlenwasserstoffe der folgenden Zusammensetzung ableiten:



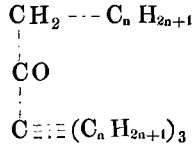
Dieselben sind Allen, in dem alle Wasserstoffatome durch Radicale ersetzt sind. In diese Gruppe stellt sich der Kohlenwasserstoff, den ich oben unter dem Namen Tetramethylallen beschrieben und mittelst Isobutyron erhalten habe.

Wahrscheinlich geben die Ketone der Formel

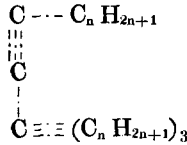


(so wie das aus Trimethylensäure) keine vierwerthigen Kohlenwasserstoffe; CO steht in der That mit keiner Kohlenwasserstoffgruppe in directer Bindung.

Die Acetone der Formel h):

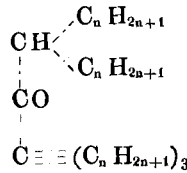


werden ohne Zweifel einen acetylenartigen Kohlenwasserstoff der Formel:

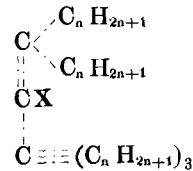


geben.

Die der Formel:

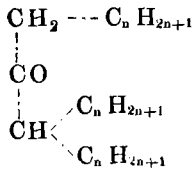


werden wahrscheinlich nur einen zweiwerthigen, substituirten Kohlenwasserstoff:

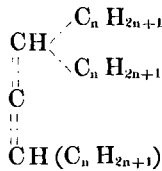


liefern. X = Cl oder Br u. s. w.

Was die der Formel:



betrifft, so werden diese einen Kohlenwasserstoff der folgenden Zusammensetzung:



das heisst ein trisubstituirtes Allen geben. Dieses werde ich später bestätigen¹⁾).

§ IV.

Darstellungsmethode der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe mittelst der Aldehyde $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{CH}_2 \text{---} \text{CHO}$ von Gustav Bruylants.

Vor einiger Zeit veröffentlichte Hr. Henry in diesen Berichten eine neue allgemeine Darstellungsmethode der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe.

Ihren Ausgangspunkt bilden die Aldehyde $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CHO}$. Er verwandelt diese in Chloride oder Bromide und entzieht diesen letzteren zwei Moleküle HCl oder HBr.

In diesen Zeilen will ich die Resultate mittheilen, die ich durch Anwendung dieser Methode auf den Baldrian-, Oenanthyl- und normalen Butylaldehyd erzielt habe²⁾).

a) Baldrianaldehyd.

Der Baldrianaldehyd wird durch Einwirkung eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Gährungs-Amylalkohol erhalten. Durch Umwandlung in Valerylnatriumsulfid und Zersetzung desselben mit $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ wird er gereinigt.

Das zwischen 95^o und 100^o Uebergehende wird mit Phosphorchlorobromid behandelt. Die durch diese Reaction erhaltene Flüssigkeit (ein Gemisch von Amylidenchlorid und Phosphoroxychlorid) wird allmählig in etwas erwärmtes Wasser eingegossen.

Das Amylidenbromid, gewaschen und getrocknet, destillirt zwischen 170^o und 180^o. Frisch bereitet, ist es eine farblose oder leicht gelbliche Flüssigkeit; es färbt sich aber rasch an der Luft. Es ist in Wasser unlöslich und erzeugt, damit erhitzt, Baldrianaldehyd und Bromwasserstoff.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

1) 69.80 pCt. Br 2) 69.81 pCt. Br Berechnet 69.59.

¹⁾ Ich werde in meinem Laboratorium die verschiedenen Acetone, in Bezug auf die Darstellung der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ untersuchen lassen.

²⁾ Hr. Reboul hat auf meine Veranlassung in dieser Beziehung den Propionaldehyd $\text{CHO} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$ untersucht. Er hat nach der gewöhnlichen Methode die Körper $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CHCl}_2$ und $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CHClBr}$, welche er beschreibt, in Allylen $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}$ verwandelt. Louis Henry.

Das Amylidendibromid wurde mit einer gesättigten, alkoholischen Kalilösung einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Produkt in durch HCl angesäuertes Wasser gegossen, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt.

Das Monobromamylen siedet bei 110—111°. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und besitzt einen ätherischen Geruch.

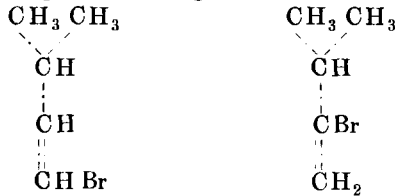
Die Dampfdichte wurde berechnet 5.20, gefunden 4.93.

Die Brombestimmung gab folgende Zahlen:

a) 53.90 b) 53.63. Berechnet 53.69.

Durch Einwirkung von Kalilauge auf Amylenbibromid erhielt Hr. Reboul ein Monobromamylen, das bei 114—116° siedet.

Die beiden Körper haben folgende Constitutionsformel:



Das Monobromamylen wurde in geschlossenen Röhren einige Stunden mit einer Kalilösung erhitzt. Die Flüssigkeit wurde in durch HCl angesäuertes Wasser gegossen, einigemal gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das zwischen 30° und 60° Uebergende wurde getrennt aufgefangen, nochmals gewaschen, getrocknet und rectificirt. So erhielt ich ganz reines Isopropylacetylen. Es ist eine farblose, sehr bewegliche und leichte Flüssigkeit, die den charakteristischen knoblauchartigen Geruch der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe besitzt. Seine Dichtigkeit im flüssigen Zustande und bei 11° ist 0.652.

Die Dampfdichte wurde berechnet 2.37, gefunden 2.46.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.		
C	88.23	a) 87.77	b) 87.99	c) 86.77
H	11.77	12.28	12.07	12.68.

Es verbindet sich energisch mit Brom und giebt ein Bi- und Tetrabromid; beide sind und bleiben flüssig bis auf — 20°. Sie besitzen einen starken, campherartigen Geruch. Das Bibromid destillirt unter starker Zersetzung bei 175°, das Tetrabromid bei 275°.

Die Brombestimmungen gaben folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.	
Bibromid. Br	70.17	a) 70.55	b) 70.52.
Tetrabromid. Br	82.47	82.90	82.73.

Das Isopropylacetylen giebt mit ammoniakalischen Silber- und Kupferlösungen den charakteristischen Niederschlag.

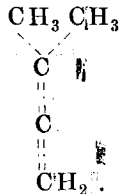
Die Silberverbindung ist weiss, färbt sich aber schnell am Lichte, überhaupt wenn sie trocken ist. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit russender Flamme und lässt Silber zurück. Mit verdünnten Säuren giebt sie den Kohlenwasserstoff. Sie entfärbt rasch eine ätherische Jodlösung, und beim Abdampfen dieser Lösung bleibt Jodisopropylacetylen zurück.

Eine Silberbestimmung gab folgende Resultate:

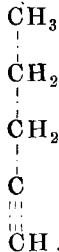
$C_5 H_7 Ag.$	Berechnet.	Gefunden.	
Ag	61.75	a) 61.25	b) 61.42.

In einer ammoniakalischen Kupferlösung erzeugt das Isopropylacetylen einen gelben Niederschlag. Dieses oxydirt und zersetzt sich sehr rasch an der Luft. Nach der Formel $C_5 H_7 Cu H_2 O$ soll es 43.64 pCt. Cu enthalten. Die Analyse ergab 43.27.

Es können mehrere Isomeren dieses Kohlenwasserstoffes bestehen; der einzige, der bis jetzt gut bekannt war, wurde durch Hrn. Rebooul unter dem Namen Valerylen beschrieben; er erhielt ihn durch Einwirkung von Kalilauge auf Amylenbibromid. Es siedet bei 44° , ist nicht acetylenartig und besitzt wahrscheinlich diese Constitutionsformel:

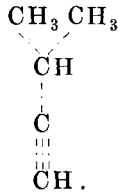


Einen zweiten, der durch Hrn. Friedel entdeckt wurde und worüber ich eine Untersuchung angestellt habe (die ich in einer anderen Notiz publicire), erhält man aus Methylbutyron; er ist acetylenartig und besitzt folgende Structurformel:



Die Constitution des Isopropylacetylens ergibt sich leicht durch die Reactionen, die ihn erzeugt haben.

Das Isobutylcarbinol wird in Aldehyd, dieser in das Bibromid und weiter in Monobromamylen verwandelt. Man erhält endlich diese Formel:



b) Oenanthylaldehyd.

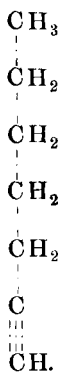
Der Kohlenwasserstoff Oenanthyliden, der sich durch die beschriebene Methode vom Oenanthylaldehyd ableitet, wurde früher durch Hrn. Limpricht entdeckt. Später stellte Rubien darüber ein eingehenderes Studium an; er beschrieb die Eigenschaften und constatirte seine Bi- und Tetravalenz. Uebrigens vernachlässigte er in seiner Arbeit zu bestimmen, dass er acetylenartig sei. Aus diesem Grunde habe ich Oenanthyliden dargestellt. Der Oenanthylaldehyd wurde nach der bekannten Methode dargestellt und mit Phosphorchlorbromid behandelt. Das erhaltene Bibromid wurde mit einer alkoholischen Kalilösung zwei Tage lang in geschlossenen Röhren erhitzt, das Produkt mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Es ist ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffes, der bei 100° siedet, und von Monobromönanthylen. Dieses siedet bei 165° und gab bei der Brombestimmung folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.	
Brom pCt.	45.18	a) 45.16	b) 45.75.

Das Hephthyliden besitzt den charakteristischen, lauchartigen Geruch und erzeugt in einer ammoniakalischen Silberlösung einen weissen Niederschlag. Dieses Silberhephthyliden gab bei der Silberbestimmung folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
Silber pCt.	53.29	52.79.

Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt es einen gelben Niederschlag. Diese beiden Reactionen beweisen, dass Oenanthyliden ein Homologon des Acetylens ist, und weil Oenanthylaldehyd aus Ricinusöl als der normale bezeichnet werden kann, so giebt man dem Oenanthyliden folgende Constitutionsformel:



c) Butylaldehyd.

Der Butylaldehyd, durch trockene Destillation eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Kalk gewonnen, wurde in Butylenbichlorid verwandelt. Dieses giebt mit alkoholischer Kalilösung ein Crotonylen, das wahrscheinlich dem aus Methyläthylketon ähnlich ist, und worüber ich in einer zweiten Notiz berichte.

Ich werde später auf diese Produkte zurückkommen.

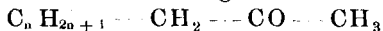
§ V.

Allgemeine Methode zur Darstellung acetylenartiger Kohlenwasserstoffe mittelst der Acetone $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO---} \text{CH}_3$ von Gustav Bruylants.

Hr. Friedel erhielt durch Einwirkung von kaustischem Kali auf das Dichlorid, welches er durch Einwirkung von PCl_5 auf das Methylbutyron erhalten hatte, einen Kohlenwasserstoff, welcher mit Kupfer- und Silbersalzen einen acetylenartigen Niederschlag gab. Durch dieselbe Reaction erhielt er Acetylen mittelst gewöhnlichem Aceton.

Hr. Friedel erhielt später durch ähnliche Umwandlungen das Phenylacetylen aus Methylphenylaceton.

Hr. Radzeszewski behauptet, dadurch, dass er das Phenylaceton denselben Reactionen unterwarf, eine Verbindung erhalten zu haben, welche die Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffes zeigt, aber nicht die charakteristischen acetylenartigen Niederschläge giebt. Ich habe die Untersuchungen des Hrn. Friedel über das Methylbutylaceton und die des Hrn. Gumm über das Methylnonylaceton aus dem Rautenöl wieder aufgenommen. Ich habe diese Reaction auch auf das Methyläthylaceton ausgedehnt, und aus meinen Studien geht hervor, dass die Acetone von der allgemeinen Formel



als Ausgangspunkt acetylenartiger Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können.

Die Darstellungsweise besteht also zunächst in der Ersetzung des Sauerstoffes der Acetone durch ein Molekül Cl oder Br, und weiterhin in der Abscheidung von zwei Molekülen HCl oder HBr durch kaustisches Kali in alkoholischer Lösung.

Phosphorpentachlorid giebt die besten Resultate. In der That besteht der Chlorbromphosphor fast immer im Zustande der Dissociation, und man kennt die verderbliche Einwirkung des Broms auf die Acetone.

a) Das Methylbutylaceton.

Dieses Aceton wurde durch die trockene Destillation eines Gemisches von essigsaurem und buttersaurem Kalk erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine grosse Anzahl von fractionirten Destillationen in drei Produkte geschieden, in gewöhnliches Aceton, das Methylbutylaceton und das Butyron. Die Theile, welche zwischen 95—105° übergehen, wurden der Einwirkung von PCl_5 unterworfen. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt. Es ist mir nicht gelungen, die Dichlorverbindung zu isoliren. Sie zersetzt sich beim Destilliren leicht in einfachgechlortes Amylen und Salzsäure. Einige Stunden lang mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung behandelt, lieferte mir das Produkt fast reines Amylenchlorid nebst einer geringen Quantität einer Substanz, die bei 60° siedete und die Reaction eines acetylenartigen Kohlenwasserstoffs gab.

Das Monochloramylen ist eine bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruche, unlöslich in Wasser, aber nicht so dicht als dasselbe, und siedet bei 95—97°. Es ist in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Die berechnete Dampfdichte ist 3.59, und 3.52 wurde gefunden.

Seine Dichte im flüssigen Zustande und bei 5.1° ist 0.872. Es ist isomer mit dem Amylenchlorid, welches aus dem Valeraldehyd dargestellt wird, wie oben beschrieben wurde, und bei 87° siedet.

Orthopropylacetylen.

Durch Behandeln des Monochloramylens in verschlossenen Röhren mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung erhielt ich eine Flüssigkeit, von der drei Viertel unter 60° übergingen, und die durch Rectificiren gereinigt wurde. Das Produkt ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit von lauchartigem, penetranten Geruche. Es siedet bei 48—49°.

Seine ätherische Lösung, mit Brom behandelt, giebt das Dibromid, eine farblose oder leicht gelbliche Flüssigkeit, die gegen 190° siedet und einen kampherartigen Geruch verbreitet. Dieses Dibromid gab bei der Brombestimmung folgende Zahlen:

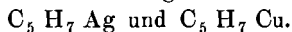
Brom, berechnet 70.17 pCt.

Gefunden 70.34 pCt.

Mit Brom behandelt giebt es ein Tetrabromid, welches bei 275° siedet und flüssig bleibt, sogar wenn man es einer Temperatur von -15° unterwirft.

Das Orthopropylacetylen giebt mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung gelbe und weisse Niederschläge. Erwärmt man diese Produkte, so entweicht der Kohlenwasserstoff, welcher mit einer russenden Flamme brennt. Der Kohlenwasserstoff destillirt noch, wenn man die Verbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Diese Verbindungen haben gute Resultate bei ihrer Analyse gegeben und haben wahrscheinlich folgende Formel:



b) Methyläthylaceton $CH_3 \text{---} CO \text{---} C_2 H_5$.

Ich unterwarf das Methyläthylaceton der Einwirkung von Fünf-fachchlorphosphor. Nachdem ich das Phosphoroxychlorür durch Wasser entfernt und das Produkt über Chlorcalcium getrocknet hatte, wurde die Flüssigkeit destillirt. Sie geht vollständig zwischen 50 bis 130° über und lässt nur am Boden des Ballons eine kleine Menge verkohlter Rückstände zurück. Nach einer grossen Anzahl von fractionirten Destillationen gelangte ich dazu, das Dichlorid des Butylens zu isoliren. Es siedet bei $95\text{---}97^{\circ}$ und verbreitet einen piquanten Geruch.

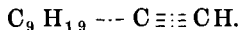
Es ist unlöslich in Wasser; einige Zeit lang mit demselben erhitzt, zersetzt es sich in Aceton und Salzsäure. Die berechnete Dampfdichte ist 4.37 und wurde 4.06 gefunden. Beim Sieden zersetzt es sich theilweise in Salzsäure und Monochlorbutylen. In geschlossenen Gefässen mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung behandelt, giebt das Dichlorid nach Verlauf von einigen Stunden Monochlorbutylen. Dieses ist eine farblose, leichte Flüssigkeit, die gegen 55° siedet und mit Kali erhitzt ein Crotonylen liefert. Dieses siedet gegen 18° , besitzt den charakteristischen Geruch der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe und giebt mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung weisse und gelbe Niederschläge. Mit Brom behandelt giebt dieser Kohlenwasserstoff ein Dibromid, welches einen kampherartigen Geruch verbreitet. Mit Brom behandelt giebt er ein krystallinisches Tetrabromid. Ich werde später auf diese Körper zurückkommen.

c) Methylnonylaceton.

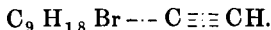
Das Methylnonylaceton wurde aus dem Rautenöl gewonnen. Derjenige Theil, welcher zwischen $220\text{---}230^{\circ}$ siedet, wurde mit $P Cl^5$ behandelt und das erhaltene Chlorid bei 140° in zugeschmolzenen Röhren mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung zwei Tage lang erwärmt. Das Produkt wurde in angesäuertes Wasser gegossen, die wässrige Flüssigkeit decantirt und das überschwimmende Oel mit Wasserdämpfen destillirt. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel wurde wiederholt rectificirt; es siedet bei $210\text{---}215^{\circ}$. Es giebt mit

Silberlösung einen weissen Niederschlag, der sich sogar unter Wasser bräunt und etwas in Alkohol und Aether löslich ist. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt es einen braungelben Niederschlag.

Die Silberverbindung bildet sich leicht, wenn man das Rutylicid auf einer Lösung von salpetersaurem Silber schwimmen lässt und tropfenweise Ammoniak zusetzt. Die Formel des Rutylicids ist also



Lässt man anstatt P Cl_5 , $\text{P Cl}_3 \text{ Br}_2$ auf das Methylnonylacetone einwirken, so erhält man neben dem Rutylicid ein einfach gebromtes Substitutionsprodukt, welches gegen 230° siedet und die charakteristischen Eigenschaften acetylenartiger Kohlenwasserstoffe zeigt. Es entspricht wahrscheinlich der Formel



Einwirkung des Chlorbromphosphors auf das Methylbutylacetone.

Unterwirft man das Methylbutylacetone der Einwirkung von $\text{P Cl}_3 \text{ Br}_2$, so erhält man ein Dibromid, welches sich beim Sieden vollständig unter Entwicklung von H Br in einfach gebromtes Amylen zersetzt. Dieses siedet bei $122\text{--}123^\circ$. Es ist eine bewegliche Flüssigkeit, die einen ätherartigen Geruch verbreitet, unlöslich in Wasser und dichter als dieses ist.

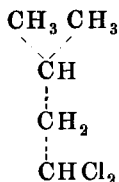
Die berechnete Dampfdichte ist 5.20, und wurde gefunden 5.35.

Die Dichte in flüssigem Zustande ist bei 5° : 1.10.

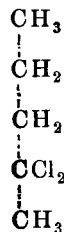
Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Valeraldehyd.

Unterwirft man den Valeraldehyd der Einwirkung von P Cl_5 , so erhält man ein Gemisch von PO Cl_3 und Amylidenchlorid. Man zersetzt das PO Cl_3 durch Wasser, decantirt die oben schwimmende Flüssigkeit, trocknet und destillirt sie. Nach zwei- oder dreimaliger Rectification dessen, was zwischen $125\text{--}135^\circ$ übergeht, erhält man das reine Dichlorid. Es ist eine farblose Flüssigkeit, wenn sie frisch bereitet ist, die sich aber rasch am Lichte schwärzt und in feuchter Luft H Cl entwickelt. Es siedet bei $128\text{--}130^\circ$.

Die berechnete Dampfdichte ist gleich 4.07, und wurde 4.83 gefunden. Dieser Körper ist mit dem Methylchlorobutylrol von Hrn. Friedel isomer.



$128\text{--}130^\circ$



145° Friedel.

Mit kaustischem Kali behandelt giebt es das Isopropylacetylen und einfach gechlortes Amylen. Letzteres ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruche und siedet bei 85—87°.

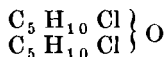
Die Formeln dieser beiden Körper wurden durch die Analyse bestätigt gefunden.

§ VI.

Einwirkung von HCl auf Valeraldehyd von Gustav Bruylants.

Leitet man durch stark abgekühlten Valeraldehyd einen Strom von trockner Salzsäure, so wird dieselbe stark absorbirt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet sich bald in zwei Schichten; die untere ist Wasser, welches man decantirt. Man destillirt das ölige Produkt, nachdem man es über Ca Cl_2 getrocknet hat. Es geht zwischen 150 und 250° ganz über.

Es hat sich ein grosser Theil von dem Aether



gebildet. Dieser siedet bei 180°.

§. VII.

Ueber polymerisirte Aldehyde von Gustav Bruylants.

Polymerer Valeraldehyd.

Um den Valeraldehyd zu trocknen, brachte ich ihn mit kohlen-saurem Kali zusammen. Nach einigen Tagen war der Boden des betreffenden Gefässes mit einem fettigen Brei bedeckt, grösstentheils unlöslich in Wasser. Diese Masse wurde nach mehreren Waschungen mit kaltem Wasser zwischen starken Lagen von Filtrirpapier ausgepresst und in Aether gelöst. Die Flüssigkeit sich selbst überlassen verdunstet, hinterliess eine krystallinische Masse. Nach zwei- oder dreimaligem Umkrystallisiren wurde die Substanz der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	a) 69.35	b) 69.42	69.76
Wasserstoff	11.90	12.11	11.62

Die Dampfdichte wurde gefunden 3.30, die des Valeraldehyds berechnet ist 3.00. Ich hatte es hier also mit einem polymeren Valeraldehyd zu thun. Die Dampfdichte des Trimeren sollte freilich das Dreifache des Valeraldehyds sein; aber es ist wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung der Wärme wieder ein Zerfallen stattgefunden hat und Valeraldehyd regenerirt wurde.

Der polymere Valeraldehyd bildet eine krystallinische Masse feiner, zarter, seidenglänzender Nadeln. Unlöslich in Wasser, löste er sich leicht in Alkohol, viel leichter noch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Erwärmt schmilzt er gegen $83-84^{\circ}$. Unter Einwirkung stärkerer Hitze sublimirt er nicht, sondern zersetzt sich gegen 108° in eine Flüssigkeit, welche nur schwierig durch Abkühlung wieder fest wird, und die mit Bisulfaten und mit Silberlösung die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale der Aldehyde giebt.

Ich habe die Bedingungen untersucht, unter denen diese polymere Modification des Valeraldehyds sich bildet. Die Einwirkung von Salzsäure, der sich Hr. Borodine¹⁾ bedient hat, um polymeren Butylaldehyd darzustellen, und diejenige von Chlor, welche Hr. Barbaglia²⁾ dasselbe Ergebniss lieferte, hat mir nur unbedeutende Spuren von polymerem Valeraldehyd gegeben.

Er bildet sich ein wenig mehr in der Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amylidenchlorid entsteht. Es wurde sodann ein wenig Aldehyd regenerirt und grosse Mengen Chlorwasserstoffsäure frei. Beide Substanzen wirken auf einander so zu sagen im *status nascens*.

Oenanthylaldehyd.

Der Oenanthylaldehyd, dargestellt nach der Methode von Parkinson, zwischen 155° und 160° siedend, wurde auf reines, granulirtes Kaliumcarbonat gegossen. Nach Verlauf von vier Tagen war die Masse fest. Das kohlen saure Kali wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Der Rückstand, zwischen Papier getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, wurde der Analyse unterworfen. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff ergab folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	73.68	73.73
Wasserstoff	12.28	12.05

Der polymerisirte Oenanthylaldehyd schmilzt bei $51^{\circ}-52^{\circ}$. Gegen $160^{\circ}-170^{\circ}$ destillirt eine Flüssigkeit, welche bei Abkühlung leicht erstarrt, die aber vor dem Festwerden mit den Bisulfaten und mit salpetersaurem Silber die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde zeigt.

Durch Einwirkung von HNO_3 hat man früher mit Oenanthylaldehyd einen Körper erhalten, welcher bei 0° fest wird und bei 5° bis 6° schmilzt. Er siedete bei 260° und erhielt den Namen Metönanthol.

Hr. Borodine erhielt einen polymeren Körper (Siedepunkt 260°) durch Einwirkung von reinem Aetzkali auf Oenanthylaldehyd.

Der Acetaldehyd, der Behandlung mit reinem kohlen saurem Kali unterworfen, verharzt vollständig nach 2 bis 3 Tagen.

Bittermandelöl lieferte unter diesen Bedingungen nur sehr

¹⁾ Diese Berichte.

²⁾ Diese Berichte.

schwierig Benzoin in geringer Menge und erst nach Verlauf eines verhältnissmässig langen Zeitraumes. Fast die ganze Menge des Aldehyds geht in Benzoësäure über.

Nicht dasselbe gilt für Acrolein. In eine Flasche gebracht, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, und welche kohlen-saures Kali enthält, wird es nach Verlauf von 14 Tagen fest. Diese Masse zeigt alle Eigenschaften des Disacryls. Es ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in Säure, Schwefelkohlenstoff und den fetten Oelen; es löst sich nur schwierig in geschmolzenem Aetzkali.

Die einfache Bildungsweise, bei Ausschluss der Luft, wird den Beweis führen, dass das Disacryl (was auch Redtenbacher darüber sagen mag) nichts als eine polymere Modification des Acroleins, und dieses selbst ein Aldehyd ist.

Löwen, 23. März 1875.

118. Friedrich Bente: Ueber anderweitige Darstellung von Levulinsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 30. März.)

Es ist kürzlich¹⁾ von B. Tollens und A. Freiherrn v. Grote eine Arbeit veröffentlicht über die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure. Auf Veranlassung des Herrn Tollens habe ich, da die aus Zucker erhaltene Säuremenge eine verhältnissmässig geringe ist, mich bemüht, ein anderes, sich eventuell zu ihrer Darstellung besser eignendes Rohmaterial aufzufinden und zu diesem Zwecke das Verhalten dreier Körper zu Schwefelsäure studirt, nämlich des Filtrirpapiers, des geschliffenen Tannenholzes und des Caragheenmooses.

Die Voraussetzung, Levulinsäure zu erhalten, hat sich in allen drei Fällen bestätigt, wenn auch die Erwartung, grössere Mengen derselben zu erhalten, nicht in Erfüllung ging. Die geringste Ausbeute lieferte das Taunenholz, die grösste das Caragheenmoos, und zwar entsprach die des letzteren ungefähr der Menge, welche man aus Rohrzucker erhält. Allein bei dem höheren Preise des Caragheenmooses empfiehlt sich dieses doch nicht zur Darstellung der Säure, wenn nicht weitere Untersuchungen günstigere Resultate ergeben.

Die Art und Weise ihrer Darstellung ist fast dieselbe, wie die von Tollens und v. Grote befolgte, indem eine 5 procentige Säure zur Anwendung kam, mit welcher die oben genannten Körper 8 Tage lang im Salpeterbade gekocht wurden. Zu bemerken ist, dass die-

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. 175, S. 181 ff.