

77. Louis Henry: Vermischte Notizen.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Ueber das Dipropargyl.

I. Tetrajodürdipropargyl, $C_6H_6J_4$.

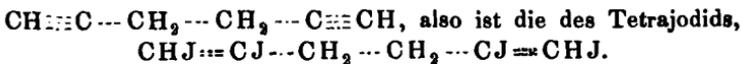
Das Dipropargyl verbindet sich leicht unter schwacher Wärmeentwicklung mit freiem Jod; nach einigen Augenblicken erstarrt die braune Flüssigkeit zu kleinen Nadeln. Es verbindet sich auch mit aufgelöstem Jod in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder in einer wässrigen Auflösung von Jodkalium. Die Anwendung des letzten Lösungsmittels ist die vortheilhafteste; das entstandene Additionsprodukt, welches in der Flüssigkeit unlöslich ist, scheidet sich sogleich aus. Die Reinigung besteht in Auswaschen mit Kalilösung, oder Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff.

Das so dargestellte Dipropargyljodür krystallisirt in quadratischen Prismen, der Hippursäure ziemlich ähnlich. Die Krystalle sind glänzend, hart und zerbrechlich, weiss bis gelblich. An der Luft sind sie unveränderlich, indessen färbt sich die Lösung in Schwefelkohlenstoff allmählich violett bei Gegenwart von Luft durch Ausscheidung von Jod. In capillaren Röhrchen schmelzen sie bei 113° zu einer braunen Flüssigkeit. Beim Erwärmen zersetzen sie sich unter reichlicher Entwicklung von Joddampf.

Das beste Lösungsmittel dieser Verbindung ist Schwefelkohlenstoff, von Alkohol wird sie nur wenig gelöst, ebenso von Aether, aus welchem sie in kleinen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse gab folgende Zahlen: 86.5 und 86.66 pCt. Jod, die Formel $C_6H_6J_4$ verlangt 86.68 pCt.

In Rücksicht auf seinen bedeutenden Inhalt von Jod zeigt dieser Körper eine grosse Beständigkeit. Die Formel des Dipropargyls ist:



Es gelang mir nicht, das Oktojodid, $C_6H_4J_8$, darzustellen, ebensowenig das Dijodid im Dipropargyl, $C_6H_4J_2$; das Tetrajodid mit alkoholischem Kali behandelt, wird vollständig zerstört.

Hier lässt es sich nochmals zeigen, dass das Jod weniger energisch wirkt als Brom, die Vereinigung von Brom mit Dipropargyl findet äusserst heftig statt; die von Jod geht rubig von Statten.

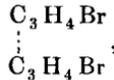
Mit Brom erhält man die gesättigte Verbindung, $C_6H_6Br_8$, anstatt dass das Additionsvermögen von Jod schwächer ist, gerade so wie es mit dem Eisen nur das Jodür zu bilden vermag:



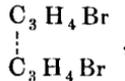
Ich will noch schliesslich bemerken, dass die Darstellung des $C_6H_6J_4$ von der Bildung einer braunen Substanz begleitet ist, welche in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Es ist dies wahrscheinlich ein amorphes Polymer des Dipropargyls.

II. Ueber Monobromdiallylen, C_6H_7Br .

Das Dipropargyl entsteht, wie ich früher gezeigt habe, durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Diallyldibromid,

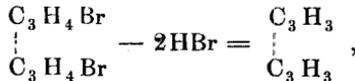


welches selbst durch Destilliren des Diallyltetrabromids über kaustische Alkalien dargestellt wird. Nun habe ich aber constatirt, dass die Entziehung von 2 Bromwasserstoffmolekülen des Diallyldibromids nicht gleichzeitig, sondern in zwei nach einander folgenden Phasen stattfindet. In Folge dessen besteht in der That das Produkt der Einwirkung von alkoholischem Kali auf

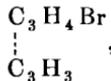


unter den Bedingungen, unter welchen ich bis jetzt operirt habe, aus zwei verschiedenen Verbindungen.

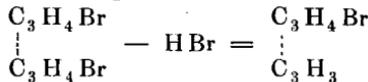
a) Aus Dipropargyl, C_6H_6 , welches durch vollständige Entziehung des Bromwasserstoffs entsteht:



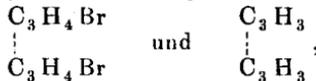
b) Aus Diallylenmonobromid,



welches durch die Entziehung eines Moleküls Bromwasserstoff entsteht.



Diese Verbindung, ein Zwischenprodukt von



ist das Monobromid des Diallylens, C_6H_8 oder



dem Zwischenprodukt von Diallyl und Dipropargyl, welches ich aus dem Allylacetone dargestellt habe ¹⁾, $C_3H_5 \cdots CH_2 \cdots CO \cdots CH_3$.

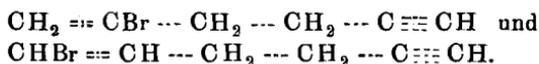
¹⁾ Annales de la société scientifique de Bruxelles III, 1878.

Das Diallylenbromid ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft braun färbt, hat ein starkes Brechungsvermögen, ist dichter als Wasser und in demselben unlöslich; es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem des Diallyldibromids ähnlich ist. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei 150° ; die Dampfdichte wurde zu 5.40 gefunden, berechnet 5.49 pCt.

Mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung giebt es die bekannte acetylenartige Reaction. Es verbindet sich energisch mit Brom.

Die Analyse gab folgende Daten: 50.22 und 50.42 pCt. Brom, die Formel C_6H_7Br verlangt 50.31 pCt.

Es war mir nicht möglich, den genauen Siedepunkt dieser Verbindung zu bestimmen, denn die Flüssigkeit besteht wahrscheinlich, wie alle auf ähnliche Weise dargestellten Körper, aus 2 Isomeren, in welchen die Stelle des Bromatoms in dem Theil C_3H_4Br verschieden ist.



Ich will noch bemerken, dass die Reaction, die ich eben angezeigt habe, nicht die Einzige ist, wobei nur eine Hälfte des Diallyls in Wirkung kommt: H. Wurtz hat die Additionsprodukte von Chlor, Brom und Jodwasserstoff an Diallyl dargestellt und das Monojodhydrat und das Dijodhydrat beschrieben



III. Ueber die Reinigung des Dipropargyls.

Für die Thermochemie der organischen Verbindungen, deren Theorien jetzt begründet werden, was besonders den Bemühungen der HH. Berthelot und J. Thomsen zu verdanken ist, bietet das Dipropargyl ein besonderes Interesse.

Aus seinem diacetylenartigen Verhalten, aus seinem ausgedehnten und intensiven Additionsvermögen im Vergleich mit seinem Isomeren, dem Benzol, konnte ich vermuthen, dass dieser Körper einen bedeutenden Vorbehalt von Energie enthalten muss und in Folge dessen seine Verbrennungswärme bedeutend grösser sein muss als die des Benzols.

Es schien mir also wichtig diesen Kohlenwasserstoff vom thermochemischen Gesichtspunkte zu studiren. Da ich es aber selbst nicht machen konnte, wendete ich mich im Laufe des vorigen Jahres an Hrn. Berthelot und bat ihn darum, welcher auf's Freundlichste meinen Wünschen nachkam.¹⁾

¹⁾ Hiernach haben sich meine Voraussetzungen betreffs der thermischen Eigenschaften bestätigt. — Sie sind ausführlich beschrieben worden von HH. Berthelot und Ogier. (Comt. rendus séance du 15. Novembre 1880 und in diesen Berichten, XIII, 2416.

Um nun das Dipropargyl rein und sicher homogen zu erhalten, ausschliesslich diacetylenartig und der Formel:



entsprechend, schien das einzige Mittel es aus seiner Kupferverbindung darzustellen.

Ich bereitete also grosse Massen dieser Verbindung. Sie wurde sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann mit wässriger Salzsäure destillirt, um das Dipropargyl wieder herzustellen. Verdünnte Salzsäure ist unwirksam, und ist es nöthig eine ziemlich concentrirte zu gebrauchen.

Die Ausbeute an rohem Produkt betrug nach dieser zweifachen Behandlung kaum ein Viertel der theoretischen Menge. Ein bedeutender Theil der Kupferverbindung wird in eine braune, amorphe, noch Kupferchlorür enthaltende Substanz verwandelt.

Durch das Destilliren erhält man gleichzeitig mit dem Dipropargyl einen festen Kohlenwasserstoff, welcher in glänzenden Blättchen krystallisirt und unterhalb 100° schmilzt; sie sind weiss, werden aber an der Luft roth. Er ist ohne Zweifel ein Polymeres des Dipropargyls.

Ich will die Untersuchung auf Weiteres verschieben. Denn in der Zukunft werde ich nicht mehr das Dipropargyl der Reinigung mit Kupferchlorür unterwerfen; sie ist kostspielig und scheint mir überflüssig zu sein.

Ich hatte gehofft, dass das so gereinigte Dipropargyl mehr Beständigkeit im Siedepunkte zeigen würde, und es mir möglich wäre den Siedepunkt genau zu bestimmen. Man weiss wie constant sein Isomeres, das Benzol, siedet. Es war hier aber nicht der Fall.

Die Schwierigkeit, mit welcher der Siedepunkt dieses Körpers sich bestimmen lässt, findet seine Erklärung in der grossen Leichtigkeit, mit welcher er sich polymerisirt, unter Bildung eines weniger flüchtigen Produktes, als er selbst ist.

Sein leichtes Polymerisationsvermögen ist übrigens eine Folge des intensiven Additionsvermögens.

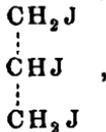
Diese Polymerisation findet leicht beim Erhitzen statt, selbst schon nach gewisser Zeit bei gewöhnlicher Temperatur. Frisch destillirt ist es ganz farblos und sehr beweglich; nach einiger Zeit wird es gelb und sogar braun; zu gleicher Zeit wird es dickflüssig und an den Wänden des Gefässes, in welchem es sich befindet, setzt sich ein festes, braunes und glänzendes Harz ab, welches dem Schellak sehr ähnlich ist und beim Erhitzen verpufft. Zweimal wurde mir das Thermometer gegen Ende der Destillation von älterem Dipropargyl fortgeschleudert. Die Condensationsprodukte des Acetylens verhalten sich auf eine ähnliche Weise. Wenn das Dipropargyl sich polymerisirt, bilden sich Körper, deren Additionsvermögen ohne Zweifel nicht so

intensiv ist als das des Dipropargyls selbst, und so erkläre ich mir die Unmöglichkeit, ein bestimmtes Gewicht von Dipropargyl vollständig in Oktobromid überzuführen.

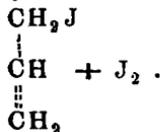
Ueber die Darstellung von Allyljodür.

Im Laufe des vorigen Jahres wurden grössere Mengen von Allyljodür in meinem Laboratorium nach dem früher angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin dargestellt. Die Bemerkungen von HH. Kanonnikoff, Saytzeff und Wagner wurden berücksichtigt. Es ist bekannt, dass während der Einwirkung stechende Dämpfe entweichen, welche man in erster Linie für Acrolein halten könnte, welches sich sehr leicht aus Glycerin bildet. Es ist dies aber nicht der Fall. Die Dämpfe entstehen durch die Bildung von Allylalkohol, welcher ein Nebenprodukt der Reaktion bildet. In der That kann man sehr leicht eine gewisse Menge von Allylalkohol der wässrigen Flüssigkeit, welche sich neben dem Allyljodür befindet, entziehen. Diese Menge ist, wenn auch gering, so doch leicht schätzbar und verdient berücksichtigt zu werden. Die Gegenwart von Allylalkohol berechtigt mich der Bildung des Allyljodürs in dieser Reaktion eine andere Erklärung als die im Allgemeinen angenommene zu geben.

Man nimmt die Bildung von Trijodhydrin an,



welche sich in Jod und Allyljodür zersetzt



Ich nehme im Gegentheil eine unvollständige Aetherifikation des Glycerins an, dass sich nur Dijodhydrin $\text{C}_3\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{J}_2 \end{array} \right.$ bildet, welches sich in Allylalkohol und Jod spaltet, dann wird der Allylalkohol durch Jod und Phosphor in Allyljodür verwandelt. Die kleine Menge, welche sich dieser Einwirkung entzieht, ist Zeuge für die Bildung dieses Körpers. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich noch, dass die Einwirkung von Phosphortribromid auf Glycerin nicht das Tribromhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, sondern Dibromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Br}_2 \end{array} \right.$ liefert, welche im Gegensatz zu dem Jodderivate beständig ist und sich beim Erhitzen nicht zersetzt.

Man weiss übrigens, wie unbeständig das Dijodhydrin ist; es wurde von HH. Hübner und Lillmann durch direkte Verbindung von Jod und Allylalkohol dargestellt.¹⁾

Ueber den Monobromallylkohol, $C_3H_4Br \text{---} OH$.

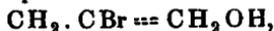
Zu wiederholten Malen hat man die Ueberführung von Haloäthern in Alkohole durch Einwirkung von überhitztem Wasser in geschlossenem Gefässe beobachtet.

Das Monobromallylbromür — Epidibromhydrin — verhält sich theilweise ebenso. In zugeschmolzenen Röhren mit seinem dreifachen Volumen Wasser auf 130° erhitzt, wird es in Monobromallylkohol übergeführt. Die Reinigung des Alkohols ist leicht. Nach dem Neutralisiren mit Soda wird die Flüssigkeit destillirt. Die Reaktion ist genügend glatt und könnte vielleicht als Darstellungsmethode des Monobromallylkohols benutzt werden. Es wäre dies eine bedeutende Abkürzung in der Reihe von Reaktionen, welche zum Propargylalkohol führen. Die Wahrscheinlichkeit liegt nahe, dass ein Zusatz von Kali die Bildung des Alkohols erleichtern würde. Wie es nun auch sein mag, diese Ueberführung scheint mir noch ein anderes Interesse zu haben und zwar in dem Sinne, dass sie die Verschiedenheit der Funktion desselben Radikales zeigt, je nach dem dieses ein Wasserstoffatom einer Kohlenstoffkette mit einer einzigen oder einer doppelten Bindung ersetzt.

Das Monobromallylbromür, dessen ich mich bediente, stellte ich durch die Einwirkung von Natrium auf Tribromhydrin, $C_3H_3Br_3$, nach dem Verfahren des Hrn. Tollens, dar. Der Siedepunkt dieses Körpers (142°), der niedrigste von den zwei Isomeren, berechtigt mich ihm die Formel $CH_2 \text{---} CBr \text{---} CH_2Br$ zuzuschreiben. Der Monobromallylkohol, den ich daraus erhielt, siedete constant bei 152° unter einem Drucke von 776 mm.

Die Analyse ergab 58.09 und 58.16 pCt. Brom; die Formel: $C_3H_4Br \text{---} OH$ verlangt 58.39.

Dieser Alkohol entspricht also wahrscheinlich der Formel:



mit wässrigem Kali behandelt, liefert er leicht den Propargylalkohol.

Hierbei will ich noch bemerken, dass bei der Darstellung dieses Monobromallylbromürs durch Destilliren von Tribromhydrin über gepulvertes Aetznatron sich beträchtliche Mengen von Propargylbromür, C_3H_3Br , bilden, welches sich im ersten Theil der Destillation des Rohproduktes befindet. Es entsteht auch etwas Dipropargyl bei der Destillation der Verbindungen $C_6H_{10}X_4$ des Diallyls mit den Halogenen über trocknes Aetzkali oder Aetznatron. Die Verbin-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 460.

dungen $C_3H_5X_3$ und $C_6H_{10}X_4$ enthalten den secundären Haloäther

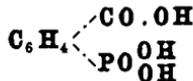
$CHX---$, welcher unbeständiger ist, als der primäre $---CH_2X$. Die Entziehung der Halogene als HX ist bei einer einzigen Einwirkung vollständig sogar mit festen Alkalien. Es ist dies aber nicht mehr der Fall bei den Aethern, welche ausschliesslich primäre sind. Man kann z. B.



über Aetznatron ohne Veränderung destilliren. Indessen ist zu bemerken, dass der Siedepunkt dieses Körpers im Vergleich mit Tribromhydrin und den Diallylverbindungen bedeutend geringer ist. Dieser Umstand hat einen grossen Einfluss auf die Beständigkeit.

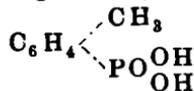
Laurain, 12. Februar 1881.

78. A. Michaelis und Cl. Panek: Ueber Benzophosphinsäure,



[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die früher von uns dargestellte (Para)Tolylphosphinsäure



lässt sich ebenso wie die entsprechende Arsenverbindung¹⁾ sehr leicht durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiren. Salpetersäure oder Chromsäuremischung sind dazu nicht geeignet. Die Lösung von je 10 g der Phosphinsäure in 1 L Wasser wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kalihydrat versetzt, auf einem Babo'schen Luftbade bis 50° erwärmt und derselben die berechnete Menge (18.4 g) gelösten Kaliumpermanganats nach und nach hinzugefügt. Nach sechs bis acht Tagen ist alles Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd reducirt, man filtrirt von demselben ab, übersättigt mit Essigsäure und verdampft zur Trockne. Der Salzrückstand besteht aus essigsanrem Kalium und zweifach saurem benzophosphin-

saurem Kalium $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO.OK \\ \diagdown PO \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \end{array}$, welche leicht durch Alkohol von

¹⁾ Diese Berichte XIII. 2176.