

Hieraus geht hervor, dass die Gruppe



im Dichlormaleïnimid einen Theil der Eigenschaften, den sie im Chloranil besitzt, aufrecht erhält, in derselben Weise wie die Gruppe



im Thiophen und Pyrrol zum Theil die Charaktere des Benzols und Phenols wieder aufweist.

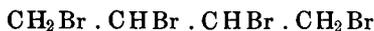
Das Dichlormaleïnimid ist deshalb als zweifach gechlortes Chinon der Pyrrolreihe zu betrachten.

Padua und Rom, 16. Juni 1889.

453. G. Ciamician und F. Anderlini: Ueber die Tetrabromide des Diallyls.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

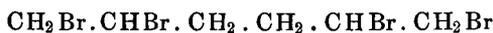
Es ist bekannt, dass die Tetrabromide des Pyrrolylens¹⁾ (C₄H₆) und des Piperylens²⁾ (C₅H₈) in zwei isomeren Modificationen bestehen, welche höchst wahrscheinlich dieselbe Constitution besitzen; ihre Verschiedenheit wird daher durch die Annahme einer geometrischen Isomerie zu erklären sein. In der That enthalten die besagten Verbindungen je ein Paar asymmetrischer Kohlenstoffatome, und ihre Isomerieverhältnisse sind daher denjenigen der Dibrombernsteinsäure an die Seite zu stellen. Unter diesen Umständen schien uns nicht uninteressant, nachzusehen, ob auch beim Tetrabromid des Diallyls (C₆H₁₀) ähnliche Beobachtungen gemacht werden könnten, da es in seiner Constitution den beiden anderen Verbindungen vollkommen entspricht:



Pyrrolylentetrabromid



Piperylentetrabromid



Diallyltetrabromid.

¹⁾ Ciamician und Magnaghi, diese Berichte XVIII, 2079; Ciamician, ebendasselbst XX, 3061; Ciamician und Magnanini, ibid. XXI, 1430.

²⁾ Magnanini, Gaz. chim. 16, 390; diese Berichte XX, Ref. 103.

Das Diallyl wurde nach Linnemann¹⁾ durch trockene Destillation des Quecksilberjodallyls bereitet und durch directe Bromirung in das Tetrabromid übergeführt. Zu diesem Zwecke haben wir die Dämpfe des Kohlenwasserstoffs mittelst eines Luftstroms in kalt gehaltenes, chemisch reines Brom geleitet, und die entstandene ölige Verbindung durch Erwärmen auf dem Wasserbade und schliesslich durch Stehenlassen über Aetzkalk im Vacuum vom überschüssigen Brom befreit. Ein Diallyltetrabromid ($C_6H_{10}Br_4$) wurde bereits vor längerer Zeit von Tollens und Wagner²⁾ erhalten, die es als eine feste, krystallinische, bei 63° schmelzende Verbindung beschrieben. Unsere Aufgabe bestand nun darin, zu untersuchen, ob in dem rohen Bromadditionsproduct ausser dem schon bekannten Bromid eine andere damit gleich zusammengesetzte Verbindung enthalten sei, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Bromirung des Pyrrolylens und des Piperylens beobachtet wurde. Durch unsere Versuche wird in der That die Existenz eines zweiten, flüssigen Diallyltetrabromids sehr wahrscheinlich gemacht.

Das erhaltene Bromproduct ist kein einheitlicher Körper; durch Stehen über Kalk erstarrt es zu einer festen Krystallmasse, die schon bei $50-52^\circ$ schmilzt. Dieselbe wurde zunächst wiederholt aus verdünntem Weingeist und schliesslich aus Petroläther umkrystallisirt. Auf diese Weise gelingt es, den von Tollens und Wagner beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 63° zu erhalten. Derselbe besitzt die von diesen Chemikern beschriebenen Eigenschaften, ist in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol sehr leicht, in verdünntem Weingeist und Petroläther weniger löslich, so dass er aus diesen Lösungsmitteln bequem krystallisirt werden kann.

Durch langsame Verdunstung seiner ätherischen Lösung wurden gut ausgebildete Krystalle erhalten, die Hr. Dr. G. B. Negri näher zu studiren die Güte gehabt hat. Er theilt uns folgendes darüber mit:

Krystallsystem: Trimetrisch (rhombisch).

Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0.36408 : 1 : 0.37882.$$

Beobachtete Formen:

(120), (111), (010).

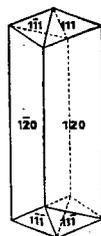
Beobachtete Combinationen:

(120) (111) Fig. 1; (120) (111) (010).

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 380.

²⁾ Diese Berichte VI, 539.

Winkel	Beobachtet	Berechnet	Z
111: $\bar{1}11$	88° 26'	—	6
111: $\bar{1}\bar{1}1$	29° 25'	—	3
120: $\bar{1}20$	71° 52'	72° 7'	2
111: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	96° 45'	95° 50'	1
120: 111	43° 40'	44° 30'	11
$\bar{1}20$: 111	65° 45'	65° 31 $\frac{1}{2}$ '	4
111: 010	75° 5'	75° 17 $\frac{1}{2}$ '	1



Die prismatischen Krystalle sind nach [001] verlängert und erhalten mitunter durch ungleichmässige Ausbildung der Flächen (111) einen monoclinen Habitus. Die Form (010), mit sehr engen Flächen, ist selten. — Die Krystalle zeigten immer schlecht ausgebildete, nur annähernd messbare Flächen, worauf die geringe Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Winkelwerthen zurückzuführen ist. Dass die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören, wird jedoch auch durch die stets beobachtete gerade Auslöschung auf der Prismenfläche (120) bewiesen.

Es schien uns zweckmässig, auch die Moleculargrösse des bei 63° schmelzenden Diallyltetrabromids zu bestimmen, und haben wir daher einige Messungen nach der Raoult'schen Methode in Benzollösung ausgeführt. Die unter Anwendung des Beckmann'schen Apparates erhaltenen Zahlen stellen die Richtigkeit der Formel $C_6H_{10}Br_4$ ausser Zweifel, obwohl die beobachteten Moleculargewichte auch bei starker Concentration zu niedrig ausgefallen sind.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für die Formel
Concentration	0.802	1.528	2.094	4.511	$C_6H_{10}Br_4$
Moleculargewicht	322	336	366	368	402

Die bei der Reinigung des festen Tetrabromids abfallenden alkoholischen Mutterlaugen enthalten in geringer Menge eine ölige Bromverbindung, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Dieselbe wurde in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum destillirt. Bei einem Drucke von ca. 8 mm siedet sie bei 135—140°. Wir zweifeln nicht, dass in dieser flüssigen Bromverbindung, welche, wie die folgende Analyse beweist, ebenfalls die der Formel $C_6H_{10}Br_4$ entsprechende Zusammensetzung besitzt, das gesuchte geometrische Isomere des festen Diallyltetrabromids vorliegt. Es ist noch zu bemerken, dass dieses Tetrabromid auch bei starker Luftverdünnung nicht ganz unzersetzt flüchtig ist, worauf der etwas zu niedrig gefundene Bromgehalt zurückzuführen ist.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}Br_4$
C	18.23	17.91 pCt.
H	2.66	2.49 »
Br	79.03	79.60 »

Die Richtigkeit der obigen Formel findet auch in der Moleculargewichtsbestimmung ihre Bestätigung, obwohl die in Benzollösung nach der Raoult'schen Methode gefundenen Werthe auch in diesem Falle kleiner sind als die von der Theorie geforderte Zahl.

	I.	II.	für $C_6H_{10}Br_4$ berechnetes Moleculargewicht
Concentration	1.175	2.178	
Moleculargewicht	321	329	402

Nach unseren Versuchen giebt somit das Diallyl wie das Piperylen ein festes und ein flüssiges Tetrabromid. Wir wollen noch hinzufügen, dass es uns nicht gelungen ist, das feste Diallyltetrabromid in das flüssige überzuführen, wie dies nach den Versuchen von Grimaux und Cloez¹⁾ bei dem höher schmelzenden Pyrrolylentetrabromid der Fall ist. Das feste Diallyltetrabromid destillirt bei gewöhnlichem Druck nicht ohne erhebliche Bromwasserstoffentwicklung, im luftverdünnten Raume ist es aber fast unverändert flüchtig.

Zum Schlusse wollen wir noch die wichtigsten Eigenschaften der Tetrabromide des Pyrrolylens, des Piperylens und des Diallyls in der folgenden Tabelle, der besseren Uebersicht halber, zusammenstellen:

	I.	II.
Tetrabromide des Pyrrolylens: ($C_4H_6Br_4$)	Monocline Prismen ²⁾ Schmelzpunkt 118—119°	Trimetrische Tafeln ³⁾ Schmelzpunkt 38—39°
Tetrabromide des Piperylens: ($C_5H_8Br_4$)	Blättchen ⁴⁾ Schmelzpunkt 114.9°	Flüssig ⁵⁾ Siedepunkt 115—118°, bei 4 mm
Tetrabromide des Diallyls: ($C_6H_{10}Br_4$)	Trimetrische Prismen Schmelzpunkt 63°	Flüssig Siedepunkt 135—140°, bei 8 mm

¹⁾ Bull. soc. chim. 16, 390.

²⁾ Ciamician und Magnaghi, diese Berichte XVIII, 2079.

³⁾ Ciamician und Magnanini, diese Berichte XXI, 1430.

⁴⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XIV, 659.

⁵⁾ Magnanini, Gazz. Chim. 16, 391 und diese Berichte XX, Ref. 103.