

273. W. Vaubel: Ueber das vorwiegende Auftreten von Aethern statt der Allenkohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Halogenverbindungen und alkoholischer Kalilauge.

[Mittheilung aus dem Univ.-Laboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Fettkohlenwasserstoffe, welche dem Allen homolog sind, wie auch dieses selbst, waren bisher wenig untersucht. Zum Theil liegt wohl der Grund dafür in der verhältnissmässig schwierigen Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe.

In vorliegender Arbeit sind nur das Allen und das Tetramethylallen einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden, weil sich die übrigen Homologen des Allens ähnlich wie dieses selbst verhalten, dagegen das Tetramethylallen eine fast alleinstehende Ausnahme bildet.

I. Das Allen, $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2$.

Das Allen kann nach drei verschiedenen Methoden dargestellt werden. Aarland¹⁾ erhielt es durch Zersetzung von itaconsaurem Kali durch den elektrischen Strom und Hartenstein²⁾ durch Einwirkung von Natrium auf β -Chlorallylchlorid.

Beide Verfahren sind wegen der schwierigen Darstellung des Ausgangsmaterials nicht zu empfehlen. Im Uebrigen sind die Versuche der beiden obenerwähnten Forscher nicht vollkommen einwandfrei, wie dies die Entdecker der dritten Darstellungsweise des Allens, Gustavson und Demjanoff³⁾ dargethan haben. Aarland und Hartenstein behaupteten ein festes Tetrabromid aus ihrem Allen erhalten zu haben, während Gustavson und Demjanoff nachwiesen, dass das Allentetrabromid bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sei. Diese Forscher stellten das Allen dar durch Einwirkung von mit Alkohol vermischem Zinkstaub auf das Dibrompropylen, $\text{CH}_2 : \text{CBr} . \text{CH}_2\text{Br}$. Diese Methode scheint auch mir die empfehlenswertheste zu sein.

Sehr naheliegend ist es, das Allen aus den Allylhalogenverbindungen durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge darstellen zu wollen. Wie jedoch für das Allylbromid bekannt ist, entsteht hierbei Allyläthyläther. Jedoch theilt Brühl⁴⁾ schon mit, dass sich dabei auch zum Theil Allen bilde.

Da dieses Verhalten des Allylbromids, welches bei seiner Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge zwei verschiedene Körper liefert,

¹⁾ Aarland, Journ. für prakt. Chem. [2] 1872, 6, 256.

²⁾ Hartenstein, Journ. für prakt. Chem. [2] 1873, 7, 310.

³⁾ Gustavson u. Demjanoff, Journ. für prakt. Chem. [2] 1888. 38, 201.

⁴⁾ Brühl, Ann. Chem. Pharm. 200, 177.

von besonderem Interesse ist und manche Aufschlüsse über die Eigenschaften des Allens zu erwarten waren, so wurden die Allylhalogenverbindungen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen alkoholische Kalilösung einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

a) Verhalten des Allylbromids gegen alkoholische Kalilösung.

Wendet man zur Zersetzung des Allylbromids concentrirte alkoholische Kalilösung an, so scheidet sich kurz nach dem Zusatze des Bromids eine geringe Menge von Kaliumbromid aus, wodurch die Mischung schwach getrübt wird. Nach Verlauf von fünf Minuten tritt gewöhnlich eine sehr starke Reaction ein. Es entwickeln sich viele Gasblasen, und eine so grosse Wärmemenge wird frei, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth. Während dieser lebhaften Einwirkung findet eine stärkere Ausscheidung von Kaliumbromid statt. Nach einiger Zeit ist die Umsetzung vollendet, und es hinterbleibt ein dicker Brei, welcher aus Kaliumbromid, alkoholischer Kalilösung und Allyläthyläther besteht.

Das entweichende Gas wurde als Allen erkannt. Es war möglich, ein Tetrabromid darzustellen, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem von Gustavson und Demjanoff erhaltenen Bromid übereinstimmte. In vorgelegter ammoniakalischer Kupferlösung konnte keine Ausscheidung erhalten werden, dagegen wurde in einer Sublimatlösung ein weisser Niederschlag hervorgerufen, welcher nach Gustavson und Demjanoff für das Allen charakteristisch ist.

Nachdem auf diese Weise das Entstehen von Allen bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Allylbromid bestätigt worden war, wurden Versuche zur Ermittlung der Bedingungen einer möglichst grossen Ausbeute an Allen angestellt.

Es wurde probirt, ob sich durch Zusatz von weiterem Allylbromid zu der nach der Hauptreaction zurückbleibenden Masse bei Anwendung von überschüssiger alkoholischer Kalilösung mehr Allen bilde. Es entstand jedoch im Gegentheile fast nur Allyläthyläther. Andererseits ergab das Hinzubringen von weiterer alkoholischer Kalilösung zu dem im Ueberschusse angewandten Allylbromid nach der Hauptreaction ebenfalls nur eine ganz geringe Bildung von Allen.

Zur genaueren Ermittlung wurden mehrere Versuche bei verschiedenen Mengenverhältnissen und verschiedenen Temperaturen angestellt. Die alkoholische Kalilösung wurde durch einen Tropftrichter zu dem in einem Rundkolben befindlichen Allylbromid eingeführt. Die entweichenden Gase gingen durch einen Rückflusskühler, um die Dämpfe von Allylbromid und Alkohol wieder zu verdichten, und wurden alsdann, nachdem sie mit wenig Wasser gewaschen worden waren,

aufgefangen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde ausserdem noch Luft durch den ganzen Apparat geleitet. Die so erhaltene Gasmenge wurde auf ihren Allengehalt untersucht, indem mittelst einer Hempel'schen Bürette eine bestimmte Gasmenge abgemessen und in eine mit concentrirter wässriger Bromlösung gefüllte Gaspipette eingeführt wurde. Die Untersuchung auf Allen geschah sofort nach Beendigung des Versuchs, da das Gas von dem Wasser, über welchem es aufgefangen wurde, sehr stark absorbirt wird, was besonders deswegen unangenehm war, weil immer verhältnissmässig nur kleine Mengen von Allen erhalten wurden. Auch Anwendung von Vaselineöl als Sperrflüssigkeit nutzte nichts, weil es ebenfalls Allen absorbirt.

Eine Bestimmung des Allyläthyläthers erschien nicht thunlich, da derselbe sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure zersetzte, welche zum Zurücktitriren des nicht umgesetzten Theils der alkoholischen Kalilösung benutzt wurde.

Die näheren Versuchsumstände und entsprechenden Ergebnisse waren folgende:

1. Es wurden äquivalente Mengen von Allylbromid und alkoholischer Kalilösung bei einer Anfangstemperatur von 13° C. so lange auf einander einwirken lassen, bis anscheinend keine Entwicklung mehr stattfand.

Angewandt: 10 g Allylbromid und äquivalente Menge alkoholischer Kalilösung. Heftigste Umsetzung nach 10 Minuten.

Erhalten: 66.5 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.9 g Allylbromid.

2. Anfangstemperatur 18° C.

Angewandt: Dieselben Mengen wie vorher. Heftigste Umsetzung nach 5 Minuten.

Erhalten: 42 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.7 g Allylbromid.

3. Anfangstemperatur 50° C.

Angewandt: Dieselben Mengen. Heftigste Umsetzung nach 1 Minute.

Erhalten: 28 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.5 g Allylbromid.

4. Anfangstemperatur 70° C.

Angewandt: Dieselben Mengen. Heftigste Umsetzung nach 1 Minute.

Erhalten: 20 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.3 g Allylbromid.

5. Anfangstemperatur 17° C.

Angewandt: 10 g Allylbromid und zweimal soviel concentrirte alkoholische Kalilauge, als diesen 10 g entspricht. Heftigste Umsetzung nach 5–6 Minuten. Gasentwicklung scheinbar nicht so stark wie vorher.

Erhalten: 9 ccm Allen. Unzersetzt waren trotz des Ueberschusses an alkoholischer Kalilösung: 1.5 g Allylbromid.

6. Anfangstemperatur 17° C.

Angewandt: 10 g Allylbromid und entsprechende Menge alkoholischer Kalilösung, welche aber auf das Doppelte ihres Volums mit Alkohol verdünnt war. Die Umsetzung war, wie zu erwarten, sehr verlangsamt; die Flüssigkeit gerieth nicht ins Sieden.

Erhalten: 26 ccm Allen. Nach einer Einwirkungsdauer von einer Stunde waren noch unzersetzt vorhanden oder vielleicht in geringer Menge durch die durchgesaugte Luft fortgeführt: 2.0 g Allylbromid.

Die Menge des gebildeten Allens wird also anscheinend durch folgende Einflüsse vermindert:

1. Durch Erhöhung der Temperatur unter sonst gleichen Umständen.

- α) Bei 13° C. wurden erhalten: 66.5 ccm Allen.
- β) Bei 18° C. wurden erhalten: 42.0 ccm Allen.
- γ) Bei 50° C. wurden erhalten: 28.0 ccm Allen.
- δ) Bei 70° C. wurden erhalten: 20.0 ccm Allen.

2. Durch Ueberschuss an alkoholischer Kalilauge bei gleicher Temperatur.

- α) Bei äquivalenten Mengen wurden erhalten: 42 ccm Allen.
- β) Bei doppelter Menge alkoholischer Kalilösung wurden erhalten: 9 ccm Allen.

3. Durch Vermehrung der Alkoholmenge bei gleicher Temperatur.

- α) Bei Anwendung der gewöhnlich benutzten äquivalenten Mengen wurden erhalten: 42.0 ccm Allen.
- β) Bei einer auf das doppelte Volum mit Alkohol verdünnten Lösung wurden erhalten: 26.0 ccm Allen.

b) Verhalten von Allylchlorid gegen alkoholische Kalilösung.

Nach den bei der Untersuchung des Allylbromids erhaltenen Ergebnissen schien es wahrscheinlich, dass sich aus dem Allylchlorid ebenfalls Allen bilden würde. Die darüber angestellten Versuche haben dies bestätigt.

Das zur Untersuchung benutzte Allylchlorid wurde nach dem Verfahren von Eltekow¹⁾ aus Allylalkohol durch Behandeln mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 100° dargestellt und recht befriedigende Ausbeute erhalten.

Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt wie beim Allylbromid unter Anwendung von 10 g Allylchlorid und der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge, welche dieselbe Concentration besass, wie die zu den Versuchen mit Allylbromid angewandte. Die beiden Flüssigkeiten wurden bei gewöhnlicher Temperatur (16°) zusammengebracht, jedoch ging die Zersetzung so langsam vor sich, dass nach einviertelstündiger Einwirkungsdauer im Wasserbade erhitzt wurde. Dabei wurden 56 ccm Allen erhalten, und es blieben unzersetzt oder wurden von der durch die Flüssigkeit geleiteten Luft mit-

¹⁾ Eltekow, Journal der russischen chemischen Gesellschaft 1872, 4, 394.

gerissen: 6.1 g Allylchlorid. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass von den 56 ccm, welche durch Bromlauge absorbiert wurden, ein gewisser Theil auf Rechnung von Allylchloriddämpfen zu setzen ist, welche trotz vorherigen Waschens mit Wasser mit in das Gasometer gelangten.

Will man die Menge Allen, welche aus Allylchlorid erhalten wurde, mit der aus Allylbromid erhaltenen vergleichen, so ist es nothwendig, beide auf die Moleculargewichte von Allylchlorid und -bromid zu beziehen. Nehmen wir an, dass die 56 ccm durch Bromlauge absorbierten Gases nur aus Allen bestanden hätten, so würden wir aus 1 Grammmolekül Allylchlorid 428.4 ccm erhalten haben, während aus 1 Grammmolekül Allylbromid 605 ccm Allen entstanden wären, wenn man das Mittel aus den oben erwähnten für eine Anfangstemperatur von 13 und 18° angestellten Versuchen nimmt.

c) Verhalten von Allyljodid gegen alkoholische Kalilösung.

Bei Einwirkung von concentrirter alkoholischer Kalilösung auf Allyljodid scheint die Umsetzung eine langsamere zu sein, als die des Bromids und Chlorids. Nach dem Zusammenbringen bei gewöhnlicher Temperatur entsteht wie in den früheren Fällen gelinde Trübung, nach etwa vier Minuten wird die Umsetzung stärker. Zu einem eigentlichen Sieden, wie beim Allylbromid, kommt es jedoch nicht, weil der Siedepunkt des Allyljodides so viel höher liegt, als der des Bromids. Ueberhaupt scheint die Gasentwicklung verhältnissmässig gering zu sein.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. Versuch bei einer Anfangstemperatur von 18°.

Angewandt: 10 g Allyljodid und äquivalente Menge alkoholischer Kalilösung. Versuch wurde beendet nach einer Stunde.

Erhalten: 19 ccm Allen. Nicht zersetzt waren: 4.3 g Allyljodid.

2. Anfangstemperatur 100°.

Angewandt: Dieselben Mengen.

Erhalten: 115 ccm Allen. Nicht zersetzt waren: 3.2 g Allyljodid.

Es wird also beim Allyljodid mehr Allen bei höherer Temperatur erhalten.

Vergleicht man nun die so erhaltenen Zahlen in der Weise, wie es beim Allylchlorid und -bromid geschehen ist, so erhalten wir folgende Verhältnisszahlen:

a) 1 Grammmolekül Allylchlorid liefert bei gewöhnlicher Temperatur 428.4 ccm Allen.

b) 1 Grammmolekül Allylbromid liefert bei gewöhnlicher Temperatur 605 ccm Allen.

c) 1 Grammmolekül Allyljodid liefert bei gewöhnlicher Temperatur 319.2 ccm Allen.

Die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Allen aus dem Allyljodid hat wohl ihren Grund darin, dass ein so grosser Theil des Allyljodides unzersetzt bleibt. Ausserdem trat nicht eine so heftige Einwirkung ein, wie beim Allylbromid, wodurch die Allenmoleküle rascher dem Einflusse der alkoholischen Kalilösung entzogen worden wären.

Bei den entsprechenden Siedetemperaturen von Allylbromid und -jodid wurden folgende Mengen von Allen erhalten:

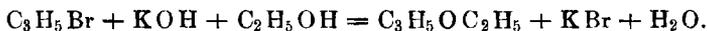
α) 1 Grammmolekül Allylbromid lieferte bei 70° C. 242 cem Allen.

β) 1 Grammmolekül Allyljodid lieferte bei 100° C. 1932 cem Allen.

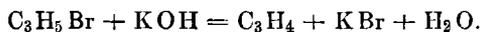
Allyljodid liefert also bei dieser Temperatur am meisten Allen. Trotzdem sind vorstehende Umsetzungen nicht geeignet zur Darstellung von Allen, da nur 1 pCt. des Allylbromids und 9 pCt. des Allyljodids in Allen umgewandelt werden, während Allyläthyläther das Hauptproduct der Umsetzung bildet.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse vorstehender Versuche fällt vor allen Dingen auf, dass sich bei der Umsetzung der Allylhalogenverbindungen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumalkoholat zwei verschiedene Körper bilden, nämlich in geringer Menge Allen und als Hauptproduct Allyläthyläther.

Man könnte nun annehmen, dass die Umsetzung in der Weise stattfände, dass sich zuerst der Allyläthyläther bildet und aus diesem durch Zersetzung das Allen nach folgenden Gleichungen:



Oder es kann erst das Allen entstanden sein und dieses sich darauf mit Alkohol zu Allyläthyläther vereinigt haben nach folgenden Gleichungen:



Gegen die Annahme der Bildung des Allens aus dem zuerst entstandenen Allyläthyläther sprechen jedoch gewichtige Gründe. Nach den oben angeführten Versuchen bildet sich bei Anwendung der gleichen Mengen von Kaliumhydroxyd um so weniger Allen, je mehr Alkohol vorhanden ist. Man ist also zu der Annahme berechtigt, dass sich erst das Allen bildet, und dieses, da mehr Alkohol vorhanden ist, wie im ersteren Falle, auch um so mehr Gelegenheit hat, sich mit dem Alkohol zu verbinden.

Ausserdem müsste die Zersetzbarkeit des Allyläthyläthers, falls er sich zuerst bilden sollte, zu erweisen sein. Dieser Aether zerfällt nun allerdings unter Umständen, so durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, in Aethylalkohol und Allylalkohol. Im vorliegenden

Falle könnte man vermuthen, dass die Kalilauge die zersetzende Wirkung ausübe. Dies ist jedoch nach unmittelbaren Versuchen, die ich mit Aethylallyläther und alkoholischer Kalilauge anstellte, nicht der Fall. Selbst beim Kochen des Aethers mit der alkoholischen Kalilösung fand keine Einwirkung statt.

Deshalb ist wohl die Annahme berechtigt, dass sich hier und in allen ähnlichen Fällen erst der Kohlenwasserstoff und dann durch Addition von Alkohol der entsprechende Aether bildet.

Nach dieser Ansicht war aus Allen und Alkohol bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd unter geeigneten Umständen die Bildung von Allyläthyläther zu erwarten, wie dies wirklich durch folgenden Versuch nachgewiesen wurde. Es wurde Allen in unter 0° abgekühlten Alkohol eingeleitet. Nach vollständiger Sättigung des letzteren mit Allen wurde diese Lösung mit Aetzkalistückchen im zugeschmolzenen Rohre zuerst auf 100° C. und dann mehrere Stunden auf 150—170° C. erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich auf der Oberfläche der Lösung eine gelbliche Flüssigkeit ab, welche aus Allyläthyläther bestand. Durch verdünnte Schwefelsäure fand dem Verhalten des Allyläthyläthers entsprechend eine Zersetzung statt.

Aus dem Allyläthyläther habe ich durch Schütteln mit Mercurichloridlösung eine weisse Quecksilberverbindung erhalten, welche vielleicht identisch ist mit der aus Allen dargestellten. Auch diese Verbindung konnte erhalten werden mittelst des Körpers, welcher sich aus Allen und alkoholischer Kalilösung gebildet hatte.

Anscheinend ist zur Bildung des Allyläthyläthers aus Allen und Aethylalkohol unbedingt Aetzkali bezw. Aetznatron erforderlich, da sich der Aether nicht bildet, wenn Allen und Alkohol allein vorhanden sind. In diesem Falle entsteht vielmehr eine stark nach der Wurzel von *Daucus Carota* riechende Flüssigkeit, wahrscheinlich polymerisirtes Allen. Dieser Körper verharzt rasch an der Luft, besonders leicht aber bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure, und giebt mit Sublimatlösung eine weisse Fällung.

Durch vorstehende Untersuchungen ist wohl zur Genüge erwiesen, dass sich bei der Zersetzung der Allylhalogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung bei vorwiegendem Auftreten von Allyläthyläther doch erst das Allen bildet.

Diese dem Entstehen von Allyläthyläther vorangehende Bildung von Allen wirft einiges Licht auf das auffallende Verhältniss, in welchem einige von Hecht, Conrad und Brückner¹⁾ bestimmte und umgerechnete Werthe zu einander stehen.

¹⁾ Hecht, Conrad und Brückner, Zeitschrift für phys. Chemie 1889, 3, 450; 1890, 4, 237 und 631.

Diese Forscher fanden, dass die Geschwindigkeitsconstanten, welche für gewisse Halogenalkylverbindungen bei der Umsetzung mit alkoholischer Kalilösung erhalten wurden, sich in folgender Weise zu einander verhalten:

Halogen	Propyl	Aethyl	Allyl	Benzyl
Cl	1	—	65.70	126.5
Br	1	3.24	61.34	120.1
J	1	2.85	54.34	93.95

Es ist also die Reactionsgeschwindigkeit der Allylhalogenverbindungen gegen alkoholische Kalilösung eine viel grössere als die der ebenfalls drei Atome Kohlenstoff enthaltenden Propylverbindungen und auch der Aethylverbindungen.

Bei der Zersetzung der Allylhalogenverbindungen gehen zwei Umsetzungen nacheinander vor sich, wobei die zweite beginnen wird, sobald die erste eingeleitet ist. In diesem Falle wird die zweite Umsetzung durch die Beseitigung des ursprünglichen Umsetzungsproductes eine beschleunigende Wirkung auf die erste ausüben. Alsdann dürfen aber die für die Allylhalogenverbindungen gefundenen Zahlen nicht mit denjenigen verglichen werden, welche für die Aethyl- und Propylhalogenverbindungen gelten.

II. Das Tetramethylallen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Henry¹⁾ dargestellt durch Zersetzung des aus Isobutyron erhaltenen Chlorids $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CCl}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ mit alkoholischer Kalilösung. Henry giebt an, dass der Kohlenwasserstoff in ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung keine Fällung hervorruft, was ich bestätigen kann. Durch Schütteln des Tetramethylallens mit Sublimatlösung konnte ich eine weisse Quecksilberverbindung erhalten, so dass es den Anschein gewinnt, als ob diese Reaction eine für das Allen und seine Homologen allgemein zutreffende sei. Uebrigens geben Acetylen und Homologe ebenfalls weisse Quecksilberverbindungen.

III. Allgemeine Ergebnisse.

Das Allen und seine Homologen zeigen die auffallende Thatsache, dass sie sich mit wenigen Ausnahmen nicht aus den entsprechenden Alkylhalogenverbindungen durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge darstellen lassen. Anstatt der Kohlenwasserstoffe erhält man fast immer weitaus vorwiegend die betreffenden Aether.

1) Henry, Diese Berichte VIII, 400.

Es gilt dies für folgende Kohlenwasserstoffe:

- | | |
|-----------------|---|
| 1. Allen | $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2$ |
| 2. Vinyläthylen | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH} . \text{CH}_2$ |
| 3. Piperylen | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH} : \text{CH}_2$ |
| 4. das Hexin | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \overset{\cdot}{\text{C}} : \text{CH}_2$
CH_3 |
| 5. das Octin | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \overset{\cdot}{\text{C}} : \text{CH} . \text{CH}_3$
C_2H_5 |
| 6. das Dekin | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \overset{\cdot}{\text{C}} : \text{CH} . \text{CH}_2 \text{CH}_3$
C_3H_7 |

Eine Ausnahme bilden das Hexin $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH}_2$, welches aus Dimethylallylcarbinolchlorid von Saytzev¹⁾ dargestellt wurde, und das oben erwähnte Tetramethylallen. Dieses Hexin ist nicht näher untersucht und kann deshalb, da die angeführte Constitutionsformel fraglich ist, hier nicht berücksichtigt werden.

Das Tetramethylallen ist aus dem Chlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH} . \text{CCl}_2 . \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt worden. Es ist hier durch die Constitution dieser Verbindung ganz ausgeschlossen, dass bei der Umsetzung mit alkoholischer Kalilösung, wie es vielfach geschieht, ein Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe anstatt eines solchen mit zweimaliger doppelter Bindung der Kohlenstoffatome entstehen könnte. Die Bildung eines Aethers, und zwar in diesem Falle eines tertiären, wäre allerdings möglich gewesen. Da diese Aether jedoch fast völlig unbekannt sind²⁾, so ist auch kaum anzunehmen, dass sie sich besonders leicht bilden werden.

Nach dem Vorhergehenden dürfte es also schwierig oder mitunter auch vollkommen unmöglich sein, die Allenkohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Halogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung darzustellen, da dieselben im Falle ihrer Bildung sich zum grössten Theile mit dem Alkohole zu einem Aether vereinigen. Es muss also angenommen werden, dass die Doppelbindungen eine gewisse Wirkung auf einander ausüben und mithin auch auf die Beständigkeit der betreffenden Kohlenwasserstoffe. Eine dreifache Bindung ist anscheinend bevorzugt vor zwei doppelten, da sich immer bei der Umsetzung der betreffenden Halogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung ein Acetylenkohlenwasserstoff bildet in dem Falle, wo auch ein Allenkohlenwasserstoff der Constitutionsformel nach hätte entstehen können. Ebenso scheinen die Verbindungen von grösserer Beständigkeit zu sein, welche eine doppelte und eine dreifache Bindung enthalten. Ihre Dar-

¹⁾ Saytzev, Ann. Chem. Pharm. 185, 157.

²⁾ Vergl. Faworsky, Journ. für prakt. Chem. [2] 1888, 37, 531.

stellung geschieht gewöhnlich aus den entsprechenden Halogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung. Eine Aetherbildung findet hier nicht oder nur selten statt, da dadurch Verbindungen sich bilden würden, welche wiederum zweimal eine doppelte Bindung enthalten würden.

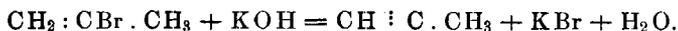
Vielleicht liesse sich diese schwächende Wirkung, welche zwei doppelte Bindungen auf die Beständigkeit der betreffenden Körper ausüben, durch folgende Betrachtung erklären. Es sei angenommen, dass dem Kohlenstoffatom die Form eines regulären Tetraäders, durch die Anordnung der Bindungsrichtungen bedingt, zukomme und dass bei einer Doppelbindung eine Tetraäderkante die Bindungsstelle sei. Bei der Annahme einer Bewegung der Kohlenstoffatome um diese Kante als Axe liesse sich vielleicht vermuthen, dass beim Allen etwa die an einer Kante ausgeführte Bewegung einen schwächenden Einfluss auf die andere Doppelbindung ausübte, da sie in entgegengesetzter Richtung erfolgt, wie die Bewegung an der Stelle der zweiten Doppelbindung. Umgekehrt würde diese wiederum eine gewisse schwächende Wirkung auf die erste Doppelbindung hervorbringen. In ähnlicher Weise würde sich das Verhalten der übrigen Allenkohlenwasserstoffe erklären lassen, da sie durch Drehungen an der Stelle von einfachen Bindungen leicht in eine Lage gebracht werden können, bei welcher die Bewegungen an der Stelle der Doppelbindungen in entgegengesetztem Sinne erfolgen.

Wie die Erfahrung in der That lehrt, müssen hiernach die Kohlenwasserstoffe mit einmal dreifacher oder einmal dreifacher und einmal doppelter oder zweimal dreifacher Bindung viel beständiger sein, da ja an der Stelle der dreifachen Bindung, also an einer Tetraäderfläche, keine Bewegung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen stattfinden kann.

Vorstehende Untersuchungen führen uns also zu folgenden kurz zusammengefassten Ergebnissen:

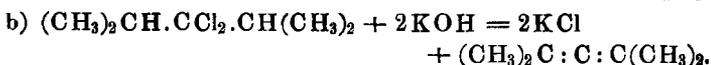
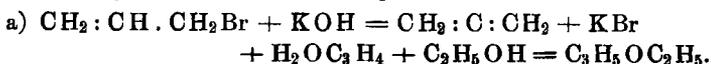
1. Bei der Zersetzung von Alkylhalogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung oder Natriumalkoholat entsteht immer erst ein Kohlenwasserstoff und daraus unter Umständen ein Aether.

2. Bei der Zersetzung von Alkylhalogenverbindungen mit schon vorhandener doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome durch alkoholische Kalilauge wird immer ein Kohlenwasserstoff mit dreifacher Bindung entstehen, wenn auch die Bildung eines solchen mit zweimaliger Doppelbindung möglich gewesen wäre, z. B.:



3. Bei der Zersetzung von solchen Halogenverbindungen mit schon vorhandener doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche einen Kohlenwasserstoff mit zweimaliger doppelter Bindung erwarten lassen,

entsteht dieser zwar zunächst, setzt sich aber sofort zum weitaus grössten Theile mit der alkoholischen Kalilösung zu einem Aether um. Ausgenommen ist der Fall, dass der Aether zur Klasse der tertiären Aether gehört. Dann bleibt der gesammte Kohlenwasserstoff unverändert bestehen, wie dies die Versuche bezüglich der Darstellung des Tetramethylallens lehren. — Beispiele:



4. Zur Bildung eines Aethers genügt es nicht, dass ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und ein Alkohol vorhanden sind; hierzu ist unbedingt alkoholische Kalilösung erforderlich, z. B. Allen und Aethylalkohol geben im zugeschmolzenen Rohre erhitzt Allyläthyläther nur dann, wenn Aetzkali vorhanden ist.

5. Das Allen und seine Homologen, sowie diejenigen Aether, welche sich aus denselben durch Anlagerung von Alkohol bilden können, geben mit Mercurisalzen eine weisse Fällung. Dies ist nachgewiesen für das Allen, das Tetramethylallen und den Aethylallyläther.

274. St. v. Kostanecki und J. D. Zibell: Zur Geschichte der Orthooxyazofarbstoffe.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die uns soeben zugegangene Arbeit des Hrn. Limpricht¹⁾: »Ueber einige Azofarbstoffe« veranlasst uns zu folgender Mittheilung, die wir bereits Mitte April d. J. in der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgetragen haben²⁾.

Im Anschluss an die Untersuchungen des Einen von uns über beizenziehende Farbstoffe³⁾ haben wir das Studium der von den Oxybenzoësäuren derivirenden Azofarbstoffe aufgenommen in der Hoffnung, auch bei den Farbstoffen mit den salzbildenden Gruppen $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} \text{O} \text{H}$ eine ähnliche Gesetzmässigkeit zu finden, wie sie sich bei den phenol-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 224.

²⁾ Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie 1891, No. 20.

³⁾ Diese Berichte XX, 3147 und XXII, 1347.