

266. Ida Welt: Ueber das Verhalten von Dihalogeniden gegen alkoholisches Kali.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Nach einer gelegentlichen Beobachtung von F. Krafft (diese Berichte 29, 2239) am Undecylensäurebromid und Hexadecylenbromid scheint die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dihalogenide oft nicht einfach in der bisher angenommenen Weise zu verlaufen, wozu in erster Phase ein einziges homogenes, monosubstituirtes Aethylderivat entsteht, welches dann im Weiteren glatt in einen Acetylenkörper übergeht. Vielmehr erstreckt sich die Umsetzung schon bei tieferen Temperaturen theilweise sofort bis zu einem Acetylenabkömmling, theilweise aber erhält man daneben ein gegen das obengenannte Reagens im offenen Gefäß auffallend beständiges monosubstituirtes Olefin. Ich habe, um die allgemeinere Gültigkeit dieser Wahrnehmung vor Ausführung specieller Versuche näher zu prüfen, einige Beobachtungen mit Hexylenbromid, Heptylenbromid und Oenanthylidenchlorid ausgeführt, und gefunden, dass die neue Auffassung der so häufig benutzten Reaction in Uebereinstimmung mit den Thatsachen, wie auch mit einzelnen Andeutungen in der Literatur sich befindet.

Monobromhexylen vom Sdp. 138—141°, aus dem Dibromid des Mannithexylens, wird nach O. Hecht (diese Berichte 11, 1050) selbst durch 12stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160—170° nur unvollständig (zu etwa $\frac{2}{3}$) in ein Hexoylen (Sdp. 83—84°), wahrscheinlich $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ übergeführt; dasselbe Monobromhexylen erfuhr beim Durchleiten durch eine mit Natronkalk gefüllte und auf etwa 400° erhitzte Verbrennungsröhre, noch keine nennenswerthe Veränderung, während noch stärkeres Erhitzen theerige Producte, aber kein Hexylen lieferte. Nach der Bildung dieses Hexoylens, so schwierig dieselbe auch erfolgt, hält Hecht für das Mannithexylen die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ für die wahrscheinlichere.

Meine Versuche ergaben Folgendes. Hexylen vom Sdp. 67—70°, aus β -Hexyljodid durch Kochen mit alkoholischem Kali gewonnen, wurde unter Abkühlung durch eine Kältemischung in das Dibromid umgewandelt, welches nach wiederholter Rectification unter 12 mm bei 78° siedete, und dann ein nahezu farbloses, schweres Oel von eigenthümlichem Geruch bildete. Wenn man dieses Hexylenbibromid mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat in alkoholischer Lösung 12—15 Stunden am Rückflusskühler kocht, oder in einer Druckflasche 5—6 Stunden auf 70° erhitzt, dann erhält man stets zwei Producte, die sich durch langsames Abdestilliren des flüchtigeren Theils in einer

Kohlendioxydatmosphäre leicht von einander trennen lassen. Der flüchtigere Theil besteht aus Butylacetylen, $C_4H_9 \cdot C : CH$, das nach mehrmaligem Destilliren vollständig von $70.5-72^\circ$ übergeht und mit alkoholischem Silbernitrat, wie alle monosubstituirten Acetylene, einen weissen, krystallinischen, getrocknet leicht verpuffenden Niederschlag giebt. Der höher siedende Theil wurde unter vermindertem Druck rectificirt, siedete unter 20 mm bei 46° und war das Hexylenmonobromid. Dieses letztere wurde mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat, das nur theilweise in Alkohol gelöst war, im Einschmelzrohr 14 Stunden auf ca. 110° erhitzt; aus dieser Behandlung resultirte, neben etwas unverändertem Monobromid, ein bei 83° siedender Kohlenwasserstoff, der aber keinen Niederschlag mit alkoholischem Silbernitrat mehr gab, und nach seinen Eigenschaften identisch mit dem bei $83-84^\circ$ siedenden Methylpropylacetylen $CH_3 \cdot C : C \cdot C_3H_7$ ist.

Um mit Sicherheit die verschiedenen Fragen zu beantworten, die sich auf die Constitution der genannten Körper beziehen, wird die Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe erforderlich sein. Soviel lässt sich indessen bereits jetzt sagen, dass das Hexylen aus β -Hexyljodid, entgegen der bisherigen Ansicht, mindestens theilweise aus Normalhexylen $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$ besteht, da sein Bromadditionsproduct schon beim mässigen Erwärmen mit alkoholischem Kali theilweise in Butylacetylen $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot C : CH$ übergeht. Dieses letztere lagert sich mit Kalihydrat erst bei höherer Temperatur in Methylpropylacetylen $C_3H_7 \cdot C : C \cdot CH_3$ um, welches man nach Obigem auch aus dem gegen Kalihydrat relativ beständigen, auf seine Configuration noch näher zu prüfenden, Monobromhexylen gewinnt: da es aber hier gleichfalls bei höherer Temperatur entsteht, so kann man aus seiner Bildung keinesfalls einen bestimmten Schluss in Bezug auf die Constitution des Mannithexylens ziehen.

Die Darstellung des Normalheptylens in grösseren Mengen ist mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die in den Compendien gemachten Angaben vermuthen lassen. Nach meinen Beobachtungen scheint selbst die Einwirkung von alkoholischem oder weingeistigem Kali auf Alkylhalogenide zu versagen, obwohl dieser Process glatt verlaufen sollte im Sinne der Gleichung: $C_7H_{15}Br + KOH = C_7H_{14} + BrK + H_2O$. Als 30 g *n*-Heptylbromid aus Normalheptylalkohol mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat in alkoholischer Lösung 25 Stunden am Rückflusskühler gekocht worden waren, resultirten nur wenige Tropfen eines unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffs und Aethylheptyläther vom Sdp. 166° war das Hauptproduct der Reaction, die sich somit hauptsächlich nach der Gleichung: $C_7H_{15}Br + C_2H_5OH + KOH = C_7H_{14} \cdot O \cdot C_2H_5 + KBr + HOH$ vollzogen hatte. Nicht sehr verschieden war das Ergebniss mit Normalheptyljodid, das nach anhaltendem Kochen sowohl mit alkoholischem, wie

mit weingeistigem Kali nur sehr wenig Heptylen, dagegen vorwiegend Aethylheptyläther und ein höher siedendes Oel, den Eigenschaften nach Diheptyläther, liefert. Die allgemein als typisch für Olefin-gewinnung angesprochene Reaction eignet sich somit oft weit eher für die Darstellung von complicirten Aetherarten. Nachdem mit Suchen nach einer brauchbaren Methode zur Heptylendarstellung einige Zeit verloren gegangen war, versuchte ich schliesslich das von F. Krafft für die Gewinnung höherer Aethylenhomologen ausgearbeitete Verfahren (diese Berichte 16, 3018), das auf der Spaltung von Palmitinsäurealkylestern beruht. Dabei ergab sich, dass dieser Weg den Vorzug vor allen übrigen verdient, auch wenn es sich um die Bereitung von Olefinen mittlerer Molekulargrösse handelt, vorausgesetzt, dass man über den betreffenden Alkohol verfügt.

Zur Heptylendarstellung bereitet man sich zunächst Palmitinsäureheptylester durch zweistündiges Erwärmen von 55 Th. Palmitylchlorid mit 20 Th. Normalheptylalkohol auf zuletzt 130°. Das krystallinische Product wird zur Reinigung mit Weingeist erwärmt, sodann über Wasser umgeschmolzen und im luftverdünnten Raume scharf getrocknet. Erhitzt man die Substanz in einem mit Wasserkühler verbundenen Destillirkolben in einer Kohlendioxydatmosphäre, bis das eingetauchte Thermometer dauernd 350° zeigt, so erfolgt glatte Spaltung des Esters in Palmitinsäure und langsam abdestillirendes Heptylen: $C_{16}H_{31}O.O.C_7H_{15} = C_{16}H_{31}O.OH + C_7H_{14}$. Nach etwa sechs Stunden ist die Reaction vollendet, und erhält man durch scharfe Rectification der leicht beweglichen Flüssigkeit, die sich in der gut gekühlten Vorlage angesammelt hat, reichlich 15 Th. reines Heptylen vom Sdp. 95°, also ca. 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Heptylen vereinigt sich mit Brom bei sehr guter Kühlung ziemlich glatt zu Heptylenbibromid, das unter 15 mm bei 105–107° überging. Als das letztere längere Zeit mit dem gleichen Gewicht in Alkohol nicht vollständig gelösten Kalihydrats auf 70° erhitzt worden war, resultirte Heptyliden $C_5H_{15}.C:CH$ vom Sdp. 100–101°, während auch hier eine beiläufig ungefähr äquivalente Menge unangegriffenen Monobromheptylens übrig blieb, das unter 95 mm bei 99–101° überging und auch bei erhöhter Temperatur von alkoholischem Kali nur sehr langsam angegriffen wurde. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie beim Hexylen. Bei einer weiteren Untersuchung wird übrigens die Natur der Bibromide, sowie deren Abhängigkeit von den Bedingungen der Darstellung, namentlich mit in Betracht zu ziehen sein.

Aus Oenanthol stellte Limpriecht Oenanthyldenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ dar und erhielt daraus mit weingeistiger Kalilösung einen bei etwa 100° siedenden Kohlenwasserstoff und Chlorönanthylen $C_7H_{13}Cl$; Bruylants zeigte beim Studium der entsprechenden bromhaltigen Derivate, dass man aus Oenanthyldenbromid ein Gemisch von Mono-

bromönanthylen mit einem Kohlenwasserstoff bekommt, und dass der letztere ein wahres Acetylen $C_3H_{11} \cdot C : CH$ ist (diese Berichte 8, 409). Ich habe die zuerst angeführten Versuche mit aller Sorgfalt wiederholt und dabei gefunden, dass die Reaction im Sinne der vorliegenden Angaben sehr leicht verläuft, aber stets bei einer gewissen Grenze stehen bleibt. Oenanthol wurde zu Fünffachchlorphosphor unter Kühlung durch Kältemischung langsam zugefügt, zuletzt bis auf 150° erwärmt und das Oenanthylidenchlorid schliesslich im luftverdünnten Raume rectificirt, wodurch man ein önantholartig riechendes Oel vom Sdp. $82-84^\circ$ unter 30 mm erhält. Gefunden 41.66 pCt. Chlor, berechnet 41.94 Chlor. Dabei wurde stets nur etwa die Hälfte des Oenanthols in Dichlorid verwandelt, während die andere Hälfte als nicht flüchtiger Rückstand hinterblieb. Anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali verwandelt das Oenanthylidenchlorid in Oenanthyliden, Sdp. $99-101^\circ$, das sich durch seine Eigenschaften als *n*-Amyl-acetylen $C_3H_{13} \cdot C : CH$, identisch mit dem Heptyliden aus Heptylen erwies. Daneben hinterblieb aber stets Chlorönanthylen vom Sdp. 148° , der Analyse zufolge $C_7H_{13}Cl$; dieses hatte seinen Siedepunkt auch nach achtstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr mit überschüssigem alkoholischen Kali auf 100° kaum verändert, sodass man wohl annehmen muss, es sei vermöge seiner Configuration für eine leichte Acetylenbildung ungeeignet. Ueber diese Frage müssen weitere Versuche entscheiden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

267. Theod. Salzer: Einige Salze der Phtalsäuren und meine Krystallwasser-Theorie.

(Eingegangen am 15. Juni.)

1. Natriumsalze der *o*-Phtalsäure.

Nach den Angaben von J. Wislicenus¹⁾ sollte das neutrale vacuumtrockne Salz wasserfrei sein, das saure Salz aber leicht verwittern und 2 Mol. Wasser binden, so dass hier eine auffallende Ausnahme von meiner Regel IV vorgelegen hätte.

Während Wislicenus die betreffenden Salze durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Natriummalonester gewonnen hatte, stellte ich dieselben aus reiner käuflicher Säure dar:

¹⁾ Ann. d. Chem. 242. 89.