

schlag, bevor er auf das Filter gebracht wird, mehrere Male mit heissem Wasser zu decantiren. Die Weiterbehandlung des Manganniederschlages bis zur Wägung geschah wie in der vorigen Mittheilung angegeben.

In dem eingedampften Filtrat vom Mangan wurde das Chromat durch Erwärmen mit einigen Cubikcentimetern reinen Wasserstoffsperoxydes in Chromoxydsalz verwandelt. Die dabei anfänglich entstehende blaue Ueberchromsäure zerfällt unter Sauerstoffentwicklung in grünes Oxydsalz; das Wasserstoffsperoxyd wirkt also hier, wie auch sonst öfters, erst oxydirend dann reducirend, eine Eigenschaft die den Persulfaten nicht zukommt. Die Ueberführung in Chromoxyd erfolgte durch Ammoniak in der gewöhnlichen Weise.

Die Manganniederschläge zeigten nach dem Glühen stets kirschrothe Farbe, während in einem Salpetersäureauszug aus dem geglühten Chromoxyd durch Erwärmen mit Persulfat und einem Tropfen Silbernitratlösung höchstens Spuren von Mangan nachgewiesen werden konnten.

0.5318 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 0.0668 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (= 17.0 ccm der Lösung) = 0.5986 g Sbst.: 0.1041 g Mn_3O_4 = 0.0968 g MnO = 16.18 pCt. MnO (ber. 16.13 pCt.) und 0.0348 g Cr_2O_3 = 5.81 pCt. Cr_2O_3 (ber. 5.78 pCt.).

0.3789 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 0.0845 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (21.5 ccm Lösung), = 0.4634 g Sbst.: 0.0740 g Mn_3O_4 = 0.0688 g MnO = 14.85 pCt. MnO (ber. 14.85 pCt.) und 0.0437 g Cr_2O_3 = 9.43 pCt. Cr_2O_3 (ber. 9.43 pCt.).

0.3525 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 0.1808 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (46.0 ccm Lösung), = 0.5333 g Sbst.: 0.0688 g Mn_3O_4 = 0.0640 g MnO = 12.00 pCt. MnO (ber. 12.00 pCt.) und 0.0930 g Cr_2O_3 = 17.44 pCt. Cr_2O_3 (ber. 17.53 pCt.).

Ueber weitere Trennungen des Mangans von anderen Metallen werden wir in Kürze berichten.

Heidelberg, Laboratorium von Dr. Dittrich.

61. Max Slimmer: Ueber Phenoxyäthylen, Phenoxyacetylen und ihre Derivate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, The University of Chicago.]

(Eingegangen am 10. Januar 1903).

A. Sabanejeff und P. Dworkowitsch¹⁾ geben an, dass das unsymmetrische Dibromphenoxyäthylen, mit alkoholischem Kali behandelt, Bromwasserstoff verliert und Bromphenoxyacetylen bildet. Auf Veranlassung von Prof. Nef habe ich nun, in der Hoffnung, die Sabanejeff'sche Verbindung als Ausgangsmaterial für eine Untersuchung

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 283 [1882].

des Phenoxyacetylen und seiner Derivate benutzen zu können, das weiter Studium dieses Gegenstandes aufgenommen. Es gelang aber nicht, die Versuche von Sabanejeff und Dworkowitsch zu wiederholen, und das gewünschte Phenoxyacetylen musste auf anderem Wege dargestellt werden. Da die Untersuchungen schon seit zwei Jahren nicht weiter verfolgt worden sind, möchte ich das Resultat derselben jetzt kurz veröffentlichen: ich hoffe, in der nächsten Zeit mehr über diesen interessanten Gegenstand berichten zu können.

I. Unsymmetrisches Dibromphenoxyäthylen, $\text{Br}_2\text{C} : \text{CH}.\text{OC}_6\text{H}_5.$

Dasselbe wurde dargestellt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Tribromäthylen mit Phenolkalium. Da die Darstellung von Tribromäthylen und die Umwandlung in Dibromphenoxyäthylen nach einer modificirten Methode geschah, will ich sie kurz anführen.

Tribromäthylen wird am besten durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetylentetrabromid dargestellt. Zu diesem Zweck wird dasselbe mit 1.5 Volumen starkem Alkohol gemischt und unter guter Kühlung langsam mit einem Mol.-Gew. alkoholischem Kali behandelt. Die Einwirkung geschieht momentan, und ein dicker Brei fällt aus. Das Ende der Reaction wird durch das Auftreten einer alkalischen Reaction angezeigt. Die schwach alkalische Lösung wird jetzt in viel kaltes Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel abgehoben und fractionirt. Bei gut gelungener Operation beträgt die Ausbeute 360 g aus 500 g Acetylentetrabromid.

Zur Umwandlung in Dibromphenoxyäthylen werden 68 g Tribromäthylen mit einer kalten Lösung von 40 g Phenolkalium in 60 g absolutem Alkohol allmählich auf 100° erwärmt. Nachdem das Gemisch zwei Stunden auf diese Temperatur erhitzt war, wurde es in 300 ccm kaltes Wasser gegossen und nach Zugabe von 50 ccm Aether mit verdünnter Kalilauge von Phenol befreit. Es wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck fractionirt.

So dargestellt bildet das Dibromphenoxyäthylen einen weissen, krystallinischen Körper, dessen Schmp. $37-38^\circ$ und andere Eigenschaften mit der Beschreibung von Sabanejeff und Dworkowitsch übereinstimmen. Die Ausbeute an reinem Product, Sdp. 143° bei 25 mm Druck, betrug 83 pCt. der Theorie.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf unsymmetrisches Dibromphenoxyäthylen.

Trotz aller Bemühung war es unmöglich, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromphenoxyäthylen Bromphenoxyacetylen

darzustellen. Das folgende Experiment ist typisch für eine lange Reihe ähnlicher Versuche: 20 g Dibromphenoxyäthylen wurden mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Kali in 30 ccm absolutem Alkohol vermischt und im verschlossenem Rohr 7 Stunden auf 110° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr geöffnet, die neutrale Flüssigkeit von dem gebildeten Bromkalium (7.5 g) abfiltrirt und mit 500 ccm Aether versetzt. Aus der ätherischen Lösung wurden mittels Kalilauge 4.35 g Phenol gewonnen. Im Aether blieben 10.5 g eines stark riechenden Oels, das unter 760 mm Druck bei 158.2° siedete. Zur Analyse wurde das frisch destillirte Oel mit Bleichromat verbrannt:

0.2100 g Sbst.: 0.2199 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₄H₇O₂Br. Ber. C 28.74, H 4.19.

Gef. » 28.59, » 4.26.

1 g des oben analysirten Oels wurde in der Kälte mit starkem Ammoniak geschüttelt, bis alles in Lösung ging. Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung und Auskochen mit Benzol wurden 0.4 g reines Monobromacetamid, Nadeln vom Schmp. 89°, erhalten: es war in jeder Beziehung mit einem Präparat aus Bromessigester identisch.

Die Bildung von Bromessigester aus unsymmetrischem Dibromphenoxyäthylen ist wohl durch eine Abspaltung von Bromwasserstoff und intermediäre Entstehung des gewünschten Bromphenoxyacetylen zu erklären, welches dann unter Aufnahme von Alkohol in ein Derivat der Brom-Orthoessigsäure bzw. Bromessigester und Phenol übergeht.

Ähnliche Versuche sind durch Nef¹⁾ mit dem entsprechenden Aethoxykörper ausgeführt worden, und zwar mit ganz ähnlichem Resultat. Er erhielt nämlich Aethoxyessigester.

Einwirkung von Natrium auf Dibromphenoxyäthylen.

Versuche, das Natriumphenoxyacetylen durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Dibromphenoxyäthylen darzustellen, waren nur theilweise erfolgreich.

20 g Dibromphenoxyacetylen werden in 40 ccm absolutem Aether gelöst und 7.2 g (3 Mol.) Natrium in Form von Draht zugegeben. Das Gemisch wird an einen kalten Ort gestellt, worauf nach 20 Stdn. das Natrium in ein blaues Pulver verwandelt ist. In einem Fall, wo der in Freiheit gesetzte Wasserstoff gemessen wurde, stellte es sich heraus, dass 30 pCt. des von der Theorie verlangten Wasserstoffs in einer Nebenreaction verbraucht wurden. Nachdem das Natrium verbraucht war, wurde das Gemisch mit kaltem Wasser sorgfältig zersetzt, die ätherische Lösung der Zersetzungsproducte gewaschen und

¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 334 [1897].

mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein hellgelbes Oel zurück. Dasselbe siedet unter 15 mm Druck bei 60° und zersetzt sich schon nach kurzem Stehen. Es zeigte alle Reactionen eines Acetylderivates und hatte einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem Phenylacetylen. Das Silbersalz wurde durch Verwandlung in Chlorsilber analysirt:

0.3194 g Sbst.: 0.2038 g AgCl.

$\text{AgC}_2\text{OC}_6\text{H}_5$. Ber. Ag 48.00. Gef. Ag 48.03.

Da die Methode zur Darstellung von Phenoxyacetylen aus Dibromphenoxyäthylen wegen der geringen Ausbeute nicht praktisch war, mussten andere Wege eingeschlagen werden.

2. Ueber Reactionen des Tribromphenoxyäthylens, $\text{Br}_2\text{C} : \text{CBr} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$.

Sabanejeff und Dworkowitsch¹⁾ wollen durch Addition von zwei Molekülen Brom an Bromphenoxyacetylen einen Körper erhalten haben, den sie als Pentabromphenoxyäthan, $\text{Br}_3\text{C} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ auffassen. Um auch diese Angabe einer weiteren Prüfung zu unterwerfen, habe ich versucht, das Pentabromphenoxyäthan auf anderem Wege darzustellen, um es mit dem Körper von Sabanejeff und Dworkowitsch zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde die Addition von Brom an Tribromphenoxyäthylen versucht, aber mit negativem Resultat. Das Tribromphenoxyäthylen wurde auf folgendem Wege dargestellt:

50 g unsymmetrisches Tetrabromphenoxyäthan, dargestellt nach der Methode von Sabanejeff und Dworkowitsch¹⁾ werden in 75 ccm warmem Alkohol gelöst und 1 Mol.-Gew. Kali in 50 ccm Alkohol zugegeben. Das Gemisch wird sogleich neutral und scheidet viel Bromkalium ab. Wird dasselbe in Wasser gegossen, so fällt das Tribromphenoxyäthylen krystallinisch aus und kann durch Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin gereinigt werden. Es schmilzt bei 94°, corr. Zur Analyse wurde dasselbe über Schwefelsäure getrocknet:

1.1359 g Sbst. (durch Kalk zersetzt) verbrauchten 96.4 ccm N_{10} - AgNO_3 .
— 0.5821 g Sbst.: 0.5679 g CO_2 , 0.0801 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr}_3$. Ber. C 26.89, H 1.40, Br 67.22.

Gef. » 26.61, » 1.54, » 67.59.

Alle Versuche, Brom an das Tribromphenoxyäthylen anzulagern, waren erfolglos. Ich glaube mich deshalb berechtigt anzunehmen, dass Sabanejeff und Dworkowitsch sich bezüglich des Bromphenoxyacetylen getäuscht haben, und dass ihr Körper trotz ihrer Analyse etwas Anderes war.

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 283 [1882].

Mit Natrium giebt Tribromphenoxyäthylen, ähnlich dem Dibromphenoxyäthylen, eine Verbindung, die man als Natriumphenoxyacetylen ansprechen kann. Wird dasselbe aber mit Wasser zersetzt, so ist die Ausbeute an freiem Phenoxyacetylen immer sehr gering. Dass dies von der Einwirkung des Wassers herrührt, zeigt der folgende Versuch:

20 g Tribromphenoxyäthylen werden in 60 ccm Aether gelöst und 8 g (4 Mol.) Natrium zugegeben. Nachdem das Natrium verschwunden ist, werden 10 g Benzoylchlorid langsam unter guter Kühlung zugegeben. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, die ätherische Lösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieben 12 g eines Oels. In vacuo destillirt, siedete dasselbe unter 20 mm Druck bei 178—179° und schmolz bei 69°. Ausbeute an reinem Product 9.8 g = 90 pCt.

Nach der Analyse ist der Körper Benzoyl-phenoxyacetylen.

0.3099 g Sbst.: 0.9202 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₆H₅O . C : C . CO . C₆H₅. Ber. C 81.08, H 4.50.

Gef. » 80.96, » 4.64.

3. ω-Bromphenoxyäthylen und seine Derivate.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Phenoxyacetylen fand sich endlich in dem ω-Bromphenoxyäthylen. Dieser Körper ist schon von Sabanejeff¹⁾, obwohl in sehr unreinem Zustande, dargestellt worden. Die folgende Methode eignet sich am besten für die Darstellung grösserer Mengen desselben.

Eine Lösung von 50 g Acetyldibromid in 100 ccm absolutem Alkohol wird in einem starken Rohr mit 4—5 Mol.-Gew. festem Phenolkalium rasch eingeschmolzen. Das Rohr wird in der Kälte aufbewahrt, bis Alles in Lösung gegangen ist, und dann 12 Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt wird jetzt in 300 ccm Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel mit verdünnter Kalilauge bis zur Entfernung des Phenols gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt. So wurden ca. 30—35 g eines Oeles vom Sdp. 115—116° unter 15 mm Druck erhalten. Dasselbe ist dickflüssig, wird nicht fest und hat das spec. Gew. $d_{14}^4 = 1.466$. Zur Analyse wurde das frisch destillirte Oel benutzt.

0.4932 g Sbst.: 0.4654 g AgBr. — 0.3627 g Sbst.: 0.6380 g CO₂, 0.1203 g H₂O.

C₃H₇OBr. Ber. C 48.20, H 3.52, Br 40.20.

Gef. » 48.10, » 3.67, » 40.16.

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 276 [1882].

ω -Bromphenoxyäthylen addirt Brom sehr leicht unter Bildung von *asymm.* Tribromphenoxyäthan, $\text{HBr}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$. Dasselbe ist ein dickes Oel, Sdp. 191° bei 15 mm Druck.

0.3101 g Sbst. (durch Kalk zersetzt) brauchten 25.77 ccm $n_{10}^2\text{-AgNO}_3$. —
0.2877 g Sbst.: 0.2805 g CO_2 , 0.0504 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{OBr}_3$. Ber. C 26.71, H 1.95, Br 66.85.
Gef. » 26.58, » 1.97, » 66.51.

Mit alkoholischem Kali behandelt, verliert es 1 Mol. Bromwasserstoff unter Bildung von Phenoxyacetylendibromid (*symm.* Dibromphenoxyäthylen), $\text{HBrC} : \text{CBr} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$. Dasselbe ist ein Oel, das in einer Kältemischung nicht fest wird. Es riecht seinem Isomeren sehr ähnlich, siedet aber höher, nämlich unter 25 mm Druck bei 155.8° und besitzt das spec. Gewicht $d_{21}^4 = 1.805$. Das Oel wurde nicht analysirt; aber seine Umwandlungen und Darstellungsweise lassen keinen Zweifel über seine Constitution. Es addirt Brom unter Bildung eines Oels, das unter 15 mm Druck bei 201° siedet (*symm.* Tetrabromphenoxyäthan). Dieses verliert durch Behandeln mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff unter Bildung des oben beschriebenen Tribromphenoxyäthylens vom Schmp. 94° .

4. Phenoxyacetylen.

Mit alkoholischem Kali behandelt, verliert ω -Bromphenoxyäthylen leicht Bromwasserstoff unter Bildung von Phenoxyacetylen. Da das Phenoxyacetylen aber leicht Alkohol addirt, ist die Ausbeute immer recht schlecht und steigt nie über 7–8 pCt. Folgendes Verfahren, welches das Phenoxyacetylen sofort dem Einfluss des Alkalis entzieht, liefert recht gute Ausbeuten.

20 g ω -Bromphenoxyäthylen werden mit 40–50 g gepulvertem Aetzkali gemischt und das Gemisch unter stark vermindertem Druck bei 90° destillirt. Auf diesem Wege werden 12–13 g Substanz erhalten, welche beim Wiederdestilliren 7 g reines Product lieferten.

So dargestellt, bildet das Phenoxyacetylen ein dünnflüssiges Oel, das unter 35 mm Druck bei 75° siedet. Frisch destillirt, ist es farblos, aber schon in wenigen Minuten wird es grün, und in ein paar Stunden ist es tief schwarz und dickflüssig geworden. Es riecht durchdringend, ähnlich dem Phenylacetylen.

Folgende Analysen wurden mit frisch dargestelltem Material ausgeführt:

0.1691 g Sbst.: 0.4767 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1050 g Sbst.: 0.3124 g CO_2 , 0.0495 g H_2O .

$\text{HC} : \text{C} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$. Ber. C 81.35, H 5.08.
Gef. » 81.19, 81.14, » 5.18, 5.23.

Phenoxyacetylen bildet mit grosser Leichtigkeit Salze. Dieselben sind sehr unbeständig und verändern sich sogar im Vacuum über Schwefelsäure. Erhitzt explodiren sie mit Heftigkeit. Das Natriumsalz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich rasch in feuchter Luft; ist dasselbe nicht ganz frei von Aether, so kann es leicht Feuer fangen.

Das Silbersalz wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenoxyacetylen mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat dargestellt. Es fällt aus der Lösung als eine weisse Gallerte aus, die rasch braun wird. Zur Analyse wurde das Salz mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.4324 g Sbst.: 0.2083 g Ag.

Ag.C:C.OC₆H₅. Ber. Ag 48.00. Gef. Ag 48.17.

Das Kupfersalz wurde dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenoxyacetylen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür, zu der das gleiche Volumen von starkem Alkohol zugegeben war. Frisch gefällt, ist es ein rein gelbes Salz, das sich aber bald braun färbt. Zur Analyse wurde dasselbe mit alkoholischem Ammoniak, Alkohol und Aether gewaschen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

0.0589 g Sbst.: 0.3746 g Cu.

Cu.C:C.OC₆H₅. Ber. Cu 35.21. Gef. Cu 35.35.

Das Natriumsalz lässt sich leicht darstellen durch Einwirkung von 1 Mol. Natrium in Form von Draht, auf eine ätherische Lösung von Phenoxyacetylen. Es ist ein weisser, flockiger Körper der sehr reactionsfähig ist und sich mit den meisten Reagentien, wie Säuren, Säurechloriden, Alkoholen, Phenolen, Ketonen, Aldehyden etc., heftig umsetzt. Mit Wasser giebt er sogleich Phenoxyacetylen. Die Reaction ist aber so heftig, dass starke Zersetzung stattfindet.

Es wird in einer späteren Mittheilung mehr über die Eigenschaften und Umsetzungen dieses Körpers berichtet werden. Zum Schluss ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Prof. Nef, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für seine wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.