

wahrscheinlich im Sinne von J. Stieglitz zu deuten sind, derart, daß als erstes Produkt ein nicht existenzfähiger Komplex $R.C(O).N<$ auftritt, in dem durch intramolekulare Wanderung normale Bindungsverhältnisse sich herstellen.

606. J. Novák: Über die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Acetylen¹⁾.

(Eingegangen am 23. Oktober 1909.)

Das durch Erhitzen von metallischem Magnesium in einer Acetylen-Atmosphäre von M. Berthelot²⁾ dargestellte Reaktionsprodukt, sowie auch die von H. Moissan³⁾ durch Erhitzen von Magnesium im Acetylenstrome erhaltene Körper sollen nach den Angaben beider Autoren ein durch elementaren Kohlenstoff verunreinigtes Magnesiumcarbid enthalten, das durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt wird. Eine genaue Analyse der erhaltenen Reaktionsprodukte und ihrer Zersetzungsgase wurde nicht ausgeführt. Das Acetylen haben die Autoren nur durch seine Brennbarkeit mit rußender Flamme für genügend identifiziert gehalten.

Ich habe unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie Moissan metallisches Magnesium im Acetylenstrome erhitzt und konnte dabei konstatieren, daß das entstandene Reaktionsprodukt durch Zersetzung mit Wasser nicht nur Acetylen, sondern auch Allylen liefert. Beide Alkine wurden von einander getrennt und durch ihre Derivate identifiziert.

Zur Erhitzung des metallischen Magnesiums wurde ein Natronglasrohr von 20—25 mm innerem Durchmesser und ca. 80 cm Länge verwendet, welches in einer Schicht von ca. 7 mm mit pulverigem Magnesium gefüllt, in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen eingesetzt wurde. Das zu sämtlichen Arbeiten verwendete Acetylen wurde aus gewöhnlichem Calciumcarbid durch Zersetzung mit gesättigter Kochsalzlösung dargestellt. Von Schwefelwasserstoff habe ich es durch Waschen mit Bleiacetatlösung, von Ammoniak und Phosphorwasserstoff durch Waschen mit 10-prozentiger Quecksilberchloridlösung in 10-prozentiger Salzsäure befreit. Der Gasstrom wurde so reguliert, daß man die Blasenzahl in einer der Waschflaschen gerade nicht

¹⁾ Siehe auch Rozprawy české akademie **15**, 3, 1906.

²⁾ Ann. d. Chem. **139**, 161 [1866]. ³⁾ Compt. rend. **126**, 302 [1898].

mehr kontrollieren konnte. Erhitzt wurde immer bloß ein Teil der Glasröhre in einer Länge von ca. 6 cm.

Nachdem die Temperatur des erhitzten Magnesiums etwa 450° erreicht hat, beginnt die Zersetzung des Acetylen durch das metallische Magnesium, welches sich an der Oberfläche mit elementarem Kohlenstoff bedeckt. Mit steigender Temperatur des Magnesiums nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung von Acetylen so stark zu, daß das Magnesium schließlich unter Erglühen sich mit dem Kohlenstoff des Acetylen und möglicherweise auch mit dem Wasserstoff verbindet. Das Erglühen des Magnesiums schreitet mit der Gasrichtung fort. Daz Erhitzen der ca. 6 cm langen Magnesiumschicht wurde noch nach dem Erglühen im Acetylenstrom fortgesetzt. Erst nach weiteren 10 Minuten werden die Brenner abgedreht und mit dem Erhitzen der weiteren Schicht begonnen. Das Herausnehmen des entstandenen Reaktionsproduktes konnte nur nach dem Zerschlagen des Rohres bewerkstelligt werden, da es an den Rohrwänden fest angebacken ist. Der erhaltene Körper ist nicht ganz homogen; die durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Gase liefern bei einigen Partien mit einer ammoniakalischen, durch Hydroxylamin entfärbten Kupfernitratlösung ¹⁾ braunrote, einige wieder orange, ja auch zeisiggelbe Niederschläge.

Es handelt sich bei der Einwirkung von Magnesium auf das Acetylen, je nach den Versuchsbedingungen, um eine gleichzeitige Bildung vom Magnesiumcarbid, welches mit Wasser Acetylen liefert und einem anderen Körper, der mit Wasser Allylen liefert, entweder das Magnesiumallylid oder ein zweites, bisher nicht bekanntes Magnesiumcarbid. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Konstatierung, daß aus dem Reaktionsprodukte des Acetylen und Magnesiums durch Zersetzung mit Wasser Acetylen und Allylen entstehen, und mit der Identifizierung dieser beiden Zersetzungsgase. Die mit der Erforschung der Natur der den beiden Alkilen zugrunde liegenden Körper verbundenen Arbeiten sind im Gange.

Die meisten der so erhaltenen Reaktionsprodukte werden durch Wasser unter Entwicklung einer so großen Wärmemenge zersetzt, daß z. B. beim Befeuchten mit nassem Filtrierpapier die entstandenen Gase entflammen, die ganze Masse ins Glühen gerät und mit prachtvoller Flamme an der Luft verbrennt. Aus diesem Grunde mußte die Zersetzung der Reaktionsprodukte immer durch Einschütten in Wasser nach vorhergegangener Zerkleinerung ausgeführt werden.

Durchschnittlich wurden aus 20 g Magnesium 36—50 g des Reaktionsproduktes erhalten. Durch Analyse wurde gefunden:

¹⁾ L. Hlosvay v. Hlosva, diese Berichte **32**, 2697 [1899].

	I.	II.
H.	0.66%	0.45%
Mg (gesamt)	27.17 »	23.39 »
C elementar	60.22 »	65.77 »

Zur Trennung des Acetylen vom Allylen habe ich ein von Berthelot¹⁾ beschriebenes Verhalten der beiden Kupfersalze des Acetylen und Allylen gegenüber einer ammoniakalischen, überschüssiges Ammoniumchlorid enthaltenden Cuprochloridlösung benutzt. Das Cuproacetylenid ist in dieser Lösung unlöslich, das Cuproallylenid dagegen leicht löslich. Für die Trennung habe ich eine folgendermaßen dargestellte Lösung als bewährt gefunden:

20 g des käuflichen Cuprochlorids werden in 60 ccm einer 40-prozentigen Lösung von Ammoniumchlorid gelöst und dann mit 80 ccm Ammoniak (spez. Gewicht 0.910) übersättigt. Diese Lösung wurde dann auf 3 Drechsel-Gaswaschflaschen verteilt, durch welche die durch Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser entstandenen Gase geleitet wurden. Zersetzt wurden stets 4 g des Reaktionsprodukts durch Einschütten in destilliertes Wasser in einem Kochkolben von 300 ccm Inhalt. Die in der Zersetzungsflüssigkeit gelösten Gase wurden zum Schluß aus dem Kolben durch Erhitzen ausgetrieben. Die Zersetzung durch Einschütten in Wasser und das nachträgliche Erhitzen des Kolbeninhalts habe ich so reguliert, daß in der ersten Gaswaschflasche mit der Cuprochloridlösung eine Gasblase in zwei Sekunden durchging. Dann entstand in der ersten Waschflasche ein braunroter Niederschlag in ziemlich beträchtlicher Menge, in der zweiten weniger eines orangen Niederschlags und in der dritten normal, wenn der Gasstrom ein ganz langsamer war, kein Niederschlag.

Die aus der dritten Gaswaschflasche austretenden Gase, die mit einer ammoniakalischen, durch Hydroxylamin entfärbten Kupfernitratlösung zeisig-gelbe Niederschläge gaben, wurden durch eine ammoniakalische Silber-nitratlösung durchgeleitet. Es entstand ein rein weißer, krystallinischer Niederschlag (unter dem Mikroskop lange, verfilzte Nadeln), der zur Identifizierung von Allylen als Silberallylenid und als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Allylenderivate verwendet wurde. Auch die vom Cuproacetylenid abfiltrierte Lösung gab beim Erhitzen viel ganz reines Allylen ab, was durch Analyse der entstandenen Silbersalze festgestellt wurde.

Zur Analyse wurde das Salz 12 Tage über Chlorcalcium im Dunkeln getrocknet. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde die Substanz mit pulvrigem Kupferoxyd gemischt. Silber wurde bestimmt durch Auflösung in verdünnter Salpetersäure und Fällen als Silberchlorid

Ag C₃ H₃.

Ber. C 24.49,

H 2.06,

Ag 73.44

Gef. » 24.36, 24.44, 24.33, » 2.25, 2.21, 2.19, » 73.28, 73.39, 73.37.

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 9, 423 [1866].

Durch Schütteln des im Wasser aufgeschlämmten Silberallylenids mit Jod-Jodkaliumlösung, so lange als das zugesetzte Jod noch rasch verschwand, wurde das flüssige α -Jod-allylen, $\text{CH}_3\text{.C:}:\text{C.J}$, erhalten. Sdp. 110.2° (korr.) bei 757 mm Druck. Durch Analyse wurde seine Zusammensetzung festgestellt.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$. Ber. C 21.70, H 1.82, J 76.49.
Gef. » 21.76, 21.57, » 2.03, 2.11, » 76.79, 76.45.

Das flüssige α -Jodallylen wurde durch weitere Einwirkung von Jod in das α -Jod-allylenjodid, $\text{CH}_3\text{.CJ:}:\text{CJ}_2$, übergeführt. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 64° . Nach der kryoskopischen Methode in Benzol wurde das Molekulargewicht zu 410 und 405 , statt 418.08 der Theorie gefunden.

$\text{C}_3\text{J}_3\text{H}_3$. Ber. J 90.69. Gef. J 90.56 (nach Carius).

Schließlich habe ich auch das Allylen durch Absorption mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Destillieren mit Wasser in sein Polymerisationsprodukt, das Mesitylen, und sein Hydrationsprodukt, das Aceton, übergeführt. Die aus dem Destillate durch Pottasche ausgeschiedene Flüssigkeit wurde vorsichtig fraktioniert und nach dreimaliger Destillation in zwei Fraktionen getrennt. Die erste Fraktion geht zwischen 56.2° und 56.6° (korr.) bei 751 mm Druck über, die Hauptmenge der zweiten oberhalb 163° . Aus der ersten Fraktion wurden nach dem Schütteln mit gesättigter Natriumdisulfidlösung farblose Blättchen erhalten, die nach dem Abtrocknen zwischen Filterpapier analysiert wurden.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{Na}$. Ber. Na 14.21. Gef. Na 13.90, 13.94.

Die zweite Fraktion wurde in der Kälte nitriert mit einem Gemisch von 1 Teil rauchender Salpetersäure und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure. Das so erhaltene Trinitro-mesitylen wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 230° .

Das Acetylen wurde identifiziert durch die Explosivität von Cupro- und Silberacetylenid, sowie auch durch die Darstellung des Dijod-acetylens, $\text{CJ:}:\text{CJ}$. Widerlich riechende, farblose Nadeln, Schmp. 74° aus Petroläther.

Das Mengenverhältnis des durch Zersetzung der Reaktionsprodukte erhaltenen Acetylens und Allylens ist bei den einzelnen Produkten sehr veränderlich und wahrscheinlich von bestimmten Versuchsbedingungen abhängig, die in dieser Arbeit nicht genügend berücksichtigt werden konnten. Aber die Menge des aus diesen Reaktionsprodukten entstehenden Allylens ist immer so groß, daß man diese Methode mit Vorteil zur Darstellung von Allylen verwenden kann, wegen der Einfachheit der Prozesse und Apparatur, sowie auch der ziemlich großen

Ausbeuten. E. Keiser¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Aceton-Dampf auf Magnesium ein Produkt, das nach seinen Angaben Magnesiumallylenid enthielt, da es mit Wasser Allylen entwickelt. Die von Keiser erzielten Ausbeuten an Silberallylenid aus 10 g Reaktionsprodukt waren 0.7 g gegen 3.2 g, welche ich aus dem Reaktionsprodukt des Acetylens und Magnesiums durchschnittlich erhielt.

Zum Schluß bemerke ich noch, daß man durch Einwirkung von verschiedenen Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und auch durch Erhitzen von Holzkohle mit metallischem Magnesium Produkte erhalten kann, die von Wasser zersetzt werden unter Entwicklung von Acetylen und Allylen. Diese Reaktionen werden zur Zeit näher studiert.

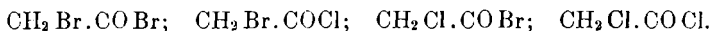
Organisches Laboratorium des Prof. Dr. Boh. Rayman, Prag, Böhmisches Universität.

**607. H. Staudinger und J. Kubinsky: Über Ketene.
12. Mitteilung²⁾: Zur Darstellung des Ketens.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1909.)

In einer mit H. W. Klever ausgeführten Untersuchung³⁾ wurde gezeigt, daß man Keten durch Behandeln von Brom-acetyl bromid in Äther- oder Essigesterlösung mit Zinkspänen herstellen kann, daß dagegen aus Chloracetylchlorid kein Keten zu erhalten ist. Es interessierte uns zu erfahren, ob das Chloratom der CH_2Cl - oder das der COCl -Gruppe die geringe Reaktionsfähigkeit dieser letzten Verbindung verursahe. Wir verglichen deshalb folgende vier Säurehalogenide in Äther- oder Essigesterlösung in ihrem Verhalten gegen Zinkspäne:



Nur Bromacetyl bromid gab dabei größere Ausbeuten an Keten (7—13%), Bromacetylchlorid viel geringere (3—4%), die beiden letzten Verbindungen lieferten dagegen gar kein Keten.

Die Versuche zeigen einmal die schon oft beobachtete größere Reaktionsfähigkeit der Bromverbindung im Gegensatz zur Chlor-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **18**, 328 [1896].

²⁾ 11. Mitteilung, diese Berichte **41**, 4461 [1908].

³⁾ 6. Mitteilung über Ketene, diese Berichte **41**, 594 [1908].