

handlung mit Äther, Alkohol und Benzol eine geringe Menge einer bei 87—88° schmelzenden Verbindung isolieren konnte.

0.0873 g Subst.: 12.15 ccm N (13°, 765.7 mm).

$C_8H_{14}N_2O$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.68.

Diese beiden Körper stellen vielleicht die beiden stereoisomeren  $\alpha$ -Äthylcrotonyl-glycinamide dar. Ihr ungesättigter Charakter dokumentiert sich in der Anlagerung von Brom. Außer diesen wurden noch Verbindungen vom Schmp. 99—100° und 110° aufgefunden. Ob diese selbständige Individuen oder Gemische darstellten, konnte wegen der geringen Menge nicht entschieden werden.

Verwendet man statt des Ammoniaks Pyridin und erhitzt auf 100°, so bleibt der Reaktionsverlauf derselbe.

### 652. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Zur Kenntnis der Chlor-äthylene.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 12. November 1909).

Die neuerdings aus dem Acetylen in großem Maßstabe dargestellten Chloräthylene sind so wenig reaktionsfähig, daß sie als indifferente Lösungsmittel für Öle, Harze, Riechstoffe und dergleichen Verwendung finden.

Die sonst für die Äthylendoppelbindung charakteristische Anlagerungsfähigkeit ist bei den Chloräthylenen so stark vermindert, daß sie in vieler Hinsicht sich wie gesättigte Chlorkohlenwasserstoffe verhalten.

Während Äthylen<sup>1)</sup>, seine Homologen und Analogen mit Quecksilbersalzen zumal in Gegenwart von Natriumacetat sich schnell verbinden, bleiben Di-, Tri- und Tetrachlor-äthylen auch bei wochenlangem Schütteln mit Quecksilberchlorid in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol mit und ohne Zusatz von Natriumacetat unverändert. Auch alkalische Quecksilbercyanidlösung wirkt nur substituierend unter Bildung von salzartigen Körpern wie  $Hg(CCl_2:CCl_2)_2$  und  $Hg(CBr_2:CBr_2)_2$ , ohne die Äthylendoppelbindung der Halogenäthylene anzugreifen.

Auch Platinchlorür, das sich mit dem Äthylen selbst verbindet, wird von den Halogenäthylenen nicht addiert, sondern allmählich reduziert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1340 und 2692 [1900]; **34**, 1385 und 2906 [1901]; **35**, 3170 [1902].

Jod wird im Dunkeln von Dichlor-, Trichlor- und Perchloräthylen nicht addiert. Auch im Tageslicht ist erst nach mehreren Wochen eine geringe Abnahme der ursprünglichen Jodmenge nur in der Trichloräthylenlösung nachzuweisen. Doch tritt dabei ein starker, phosgenähnlicher Geruch auf, der auf eine kompliziertere Einwirkung als eine einfache Addition schließen läßt.

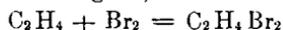
Brom lagert sich im zerstreuten Tageslicht ziemlich schnell an, wie ein orientierender Versuch zeigte. Dichloräthylen mit Brom im Molverhältnis 12.518 : 0.1306 wurde in 15 Minuten entfärbt, Trichloräthylen mit Brom im Molverhältnis 10.57 : 0.1306 in 2—3 Minuten, Tetrachloräthylen mit Brom im Molverhältnis 9.31 : 0.126 in ca. 90 Minuten. Doch besitzen diese Zahlen nur insofern Gültigkeit, als sie zeigen, daß die Additionsgeschwindigkeit für Brom in der Reihenfolge  $\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2, \text{CHCl} : \text{CHCl}, \text{CHCl} : \text{CCl}_2$  ansteigt.

Genau meßbar ist die Abnahme des freien Broms in solchen Lösungen bei Lichtabschluß und bei konstanter Temperatur.

Wir reinigten für diese Versuche die käuflichen Chloräthylene durch wiederholte fraktionierte Destillation und verwendeten Dichloräthylen vom Sdp. 55°, Trichloräthylen vom Sdp. 88°, Tetrachloräthylen vom Sdp. 120—121°. Das Brom wurde über Bromkalium destilliert und hiervon 10.65 g mit 20 ccm fraktioniertem Tetrachlorkohlenstoff gemischt. Hiervon wurden je 5 ccm beim roten Licht der Dunkelkammerlampe zu je 100 ccm der Chloräthylene gefügt und die verschlossenen Flaschen im Thermostaten aufbewahrt.

Durch zeitweises Herausnehmen von 5 ccm (bei rotem Licht) und jodometrische Bestimmung des freien Broms wurde der Fortgang der Addition gemessen.

Nun hat Joh. Plotnikow<sup>1)</sup> festgestellt, daß die Vereinigung von Äthylen mit Brom in Petroläther-Lösung bei tiefen Temperaturen eine Reaktion zweiter Ordnung ist, d. h. nach der Gleichung:



verläuft. Herz und Mylius<sup>2)</sup>, sowie H. Bauer und H. Moser<sup>3)</sup> kamen bei Zimtsäure, Stilben,  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril und  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäurenitril ebenfalls zu dem Ergebnis, daß die Addition von Brom an Äthylenkörper eine Reaktion zweiter Ordnung ist.

In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B-x),$$

wo A die Anfangskonzentration vom Äthylenkörper, B die von Brom bedeutet.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 624 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 3816 [1906].

<sup>3)</sup> loc. cit. **40**, 918 [1907].

Da wir A fast 100-mal so groß wählten als B, ist  $A - x$  fast unveränderlich und die Geschwindigkeitskonstante

$$K_1 = K \cdot A = \frac{1}{t} \ln \frac{B}{B - x}.$$

Statt der natürlichen Logarithmen wurden die Briggschen eingesetzt.

#### I. Dichlor-äthylen.

A = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Grammmol pro l = 12.52. B = Br<sub>2</sub> Grammmol pro l = 0.1306.

t in Minuten	Verbrauchtes $\frac{1}{10} \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{B}{B - x}$
0	13.06	—
487	11.02	$1.51 \cdot 10^{-4}$
1401	8.5	$1.33 \cdot 10^{-4}$
2002	7.29	$1.26 \cdot 10^{-4}$
2867	5.88	$1.20 \cdot 10^{-4}$
3472	5.05	$1.18 \cdot 10^{-4}$
4452	3.93	$1.17 \cdot 10^{-4}$
6010	2.50	$1.19 \cdot 10^{-4}$
8628	0.85	$1.37 \cdot 10^{-4}$
10085	0.38	$1.52 \cdot 10^{-4}$

Die vorzügliche Konstanz der  $K_1$ -Werte beweist die Gültigkeit der angenommenen Gleichung und zeigt, daß die Addition von Brom an Dichloräthylen normal verläuft.

#### II. Tetrachlor-äthylen.

A = C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> Grammmol pro l = 9.31. B = Br<sub>2</sub> Grammmol pro l = 0.126.

t in Minuten	Verbrauchtes $\frac{1}{10} \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{B}{B - x}$
0	12.6	—
503	12.6	—
1415	12.58	$0.00488 \cdot 10^{-4}$
1909	12.52	$0.0145 \cdot 10^{-4}$
2765	12.45	$0.0188 \cdot 10^{-4}$
3340	12.38	$0.0229 \cdot 10^{-4}$
4188	12.23	$0.0309 \cdot 10^{-4}$
5644	11.93	$0.0421 \cdot 10^{-4}$

Bis dahin steigen die  $K_1$ -Werte langsam an, dann erreichen sie ein Maximum, das befriedigend konstant bleibt, wenn man die Beobachtungen an derselben Lösung fortsetzt.

$B_2 =$  noch vorhandene  $Br_2$  Grammmol pro l = 0.1193.

t darauf- folgend in Minuteu	Verbrauchtes $\frac{1}{10}n. Na_2S_2O_3$ in cem	$K_2 = \frac{1}{t} \log \frac{B_2}{B_2 - x}$
0	11.93	
1538	9.73	$0.575 \cdot 10^{-4}$
2881	7.63	$0.674 \cdot 10^{-4}$
4431	6.05	$0.665 \cdot 10^{-4}$
6037	4.7	$0.638 \cdot 10^{-4}$
7224	3.24	$0.784 \cdot 10^{-4}$

Bei Wiederholung dieses Versuches mit abermals gereinigtem Tetrachloräthylen ergab sich der gleiche Reaktionsverlauf, nämlich ein Anwachsen der  $K_1$ -Werte bis zu einem konstant bleibenden Maximum. Diese Selbstbeschleunigung ist auf die Bildung eines Katalysators zurückzuführen. Als solcher kommt Phosgen oder ein ihm nahestehendes Oxydationsprodukt (durch den Sauerstoff der Luft gebildet) in Betracht. Denn während die Dichloräthylen-Brom-Lösung keinen Phosgen-Geruch annimmt, tritt ein solcher bei der Tetrachloräthylen-Brom-Lösung allmählich mit zunehmender Stärke auf. Solange der Katalysator noch nicht oder doch nur in verschwindender Menge zugegen ist, verläuft die Anlagerung von Brom an das Tetrachloräthylen unmeßbar langsam, woraus hervorgeht, daß die addierende Kraft der Äthyldoppelbindung ohne Katalysator vom Dichloräthylen zum Tetrachloräthylen um mehr als das Tausendfache abnimmt. Die Bedeutung von Katalysatoren für solche Additionsvorgänge ist übrigens wohlbekannt, wie die Verwendung von Antimonpentachlorid bei der technischen Darstellung der Halogenäthane aus Acetylen und Chlor erweist.

Bei Trichloräthylen-Brom-Lösung ist der Reaktionsverlauf so kompliziert und unregelmäßig, daß eine sichere Deutung kaum möglich ist.

### III. Trichlor-äthylen.

$A = C_2HCl_3$  Grammmol pro l = 10.57.  $B = Br_2$  Grammmol pro l = 0.1306.

t in Minuten	Verbrauchtes $\frac{1}{10}n. Na_2S_2O_3$ in cem	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{B}{B - x}$
0	13.06	--
135	11.51	$4.06 \cdot 10^{-4}$
472	10.22	$2.26 \cdot 10^{-4}$
1385	9.16	$1.11 \cdot 10^{-4}$
1985	8.82	$0.86 \cdot 10^{-4}$
2850	8.20	$0.71 \cdot 10^{-4}$
3444	7.43	$0.71 \cdot 10^{-4}$
4601	6.68	$0.63 \cdot 10^{-4}$
5994	5.9	$0.58 \cdot 10^{-4}$
8611	0.08	$2.57 \cdot 10^{-4}$

Die anfängliche Geschwindigkeit ist größer als bei Dichloräthylen, sinkt aber dann fast auf die Hälfte von dieser herab, um schließlich beinahe den anfänglichen Wert wieder zu erreichen. Sicher spielt auch bei der Anlagerung von Brom an Trichloräthylen die Bildung eines Katalysators eine wichtige Rolle und der starke Geruch nach Phosgen deutet darauf hin, daß dieses selbst oder ein analoges Oxydationsprodukt in Frage kommt. Zudem findet bei dem Trichloräthylen außer der Anlagerung von Halogen auch Substitution von Wasserstoff gegen Halogen statt.

Sicher ist nur, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Brom auf Trichloräthylen von derselben Größenordnung ist wie die auf Dichloräthylen und die Anfangsgeschwindigkeit bei Tetrachloräthylen um mindestens das Tausendfache übertrifft.

Wie H. Bauer und H. Moser<sup>1)</sup> hervorheben, ist die Fähigkeit einer Äthylenbindung, Brom zu addieren, wesentlich bedingt durch die chemische Natur der in dem Schema  $\begin{matrix} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C & : C \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{matrix}$  die R ersetzenden Radikale oder Atome. Berücksichtigen wir nur die anfänglichen, also von katalytischen Vorgängen noch nicht wesentlich beeinflussten Geschwindigkeiten, so ergibt sich, daß die addierende Kraft der Äthyldoppelbindung im Tetrachloräthylen den geringsten Wert hat.

Da wir die Halogenäthylene in großem Überschuß über das Brom anwendeten, gelten unsere Resultate nur für diesen einfachsten, in der Praxis wichtigsten Fall, wo der addierende Stoff selbst als Lösungsmittel<sup>2)</sup> dient.

### 653. Charles Marschalk: Über das *p*-Benzyl-cumaran.

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Vor 2 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. St. von Kostanecki und Hrn. Dr. V. Lampe<sup>3)</sup> festgestellt, daß durch Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf Cumaran Ketone entstehen, die sich mit Zinkstaub und Alkali zu den entsprechenden Leukoverbindungen reduzieren lassen. Es wurden auch verschiedene Belege dafür erbracht, daß der Säurerest in *p*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eingetreten sei<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 918 [1907].

<sup>2)</sup> Über den Einfluß des Lösungsmittels cf. H. Bauer, loc. cit. 919.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 3660 [1907].

<sup>4)</sup> Siehe <sup>3)</sup>; desgl. Heller und von Kostanecki, diese Berichte **41**, 1324 [1908].