

Gärversuche.

Wir haben 2 g Melezitose in 10 ccm CO₂-gesättigtem Wasser gelöst und mit 2 g frischer Löwenbräu-Hefe versetzt. Die Gärkolben wurden ständig geschüttelt, die entwickelte Kohlensäure in Azotometern über CO₂-gesättigtem Wasser aufgefangen. Versuchs-Temperatur 20°.

Zeit (Min.)	30	60	90	120	150	180	210	240	300	360
CO ₂ (ccm)	13	24	34	43	52	61	70	79	96	111
Zeit (Min.)	420	480	540	600	720	840	960	1080		
CO ₂ (ccm)	121	131	138	145	159	170	176	182.		

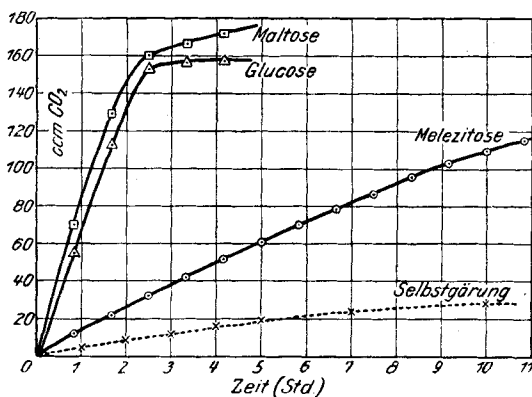


Fig. 1.

äquivalenter Mengen Glucose, Maltose und Melezitose verglichen. Dabei ließen wir je 2 g Frischhefe auf 0.7 g Glucose bzw. Maltose-Hydrat und 2 g Melezitose in 10 ccm einwirken. Das Ergebnis der bei 20° gleichzeitig ausgeführten Versuche ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Nach 30 Stdn. waren 226.5 ccm CO₂ entwickelt (20°, 720 mm), wovon 42 ccm auf Grund eines Kontrollversuchs ohne Zucker auf Selbstgärung der Hefe entfielen. Es wurden somit 163 ccm CO₂ (0°, 760 mm) erhalten, was über 90% d. Th. entspricht. Für die vollständige Vergärung von 2 g Trisaccharid berechnen sich nämlich $3 \times 178 = 534$ ccm CO₂.

Mit einer anderen Probe von Löwenbräu-Hefe wurde die Gärgeschwindigkeit

263. Fritz Straus und Leo Kollek¹⁾: Über Diacetylen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1926.)

Ist bei Abkömmlingen des Di- und Tetra-acetylen, R.C:C.C:C.R und R.C:C.C:C.C:C:C.C:C.R, die Kohlenstoffkette nicht durch Alkyl bzw. Aryl, sondern durch leicht abzustößende Substituenten wie Carboxyl oder Halogen begrenzt, so lassen sich verhältnismäßig einfach die Umwandlungen auslösen, die durch diese erzwungene Anordnung der Kohlenstoffatome bedingt sind. A. v. Baeyer²⁾ hat derartige Verbindungen mit bewunderungswürdiger Experimentierkunst zugänglich gemacht. Er ist bei ihrer Untersuchung vor allem durch ihre Unbeständigkeit und ihren leichten, mit überraschender Energie-Abgabe erfolgenden Übergang in Substanzen, die dem gewöhnlichen Kohlenstoff äußerlich ähneln, gefesselt

¹⁾ Der Inhalt der Arbeit wird einen Teil der Dissertation von Leo Kollek bilden.

²⁾ B. 18, 674, 2269 [1885].

worden und hat daraus die Anregung zu seiner genialen Spannungstheorie empfangen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist an dem Punkte seither liegen geblieben, wo die v. Baeyerschen Arbeiten abbrechen, wahrscheinlich, weil die schwere Zugänglichkeit und die an der Grenze der Handierbarkeit stehenden Eigenschaften der Verbindungen weitere Bearbeiter abgeschreckt haben. Die fortgeschrittenere organische Chemie hat an diese Verbindungsklassen noch eine Reihe weitergehender Fragen zu richten. So ist, um einiges herauszugreifen, nicht bekannt, ob Di- und ev. Polyacetylene in das Kohlenstoff-Wasserstoff-Gleichgewicht eingehen, und ob durch Wasserstoff aus dem verdampfenden Kohlenstoff auch noch größere Bruchstücke, wie C_2 herausgespalten werden. Umgekehrt ist nicht festgestellt, ob die bei der Zersetzung entstehenden und wegen ihres Aussehens als Kohlenstoff angesprochenen dunklen Produkte wirklich reinen Kohlenstoff darstellen, der mit dem Kondensationsprodukt der Kohlenstoffkette des Acetylens identisch ist. Unsere seither wesentlich erweiterten Kenntnisse von den mannigfachen Richtungen, in welche die Polymerisation des Acetylens gedrängt werden kann, reizen zu einem Vergleich mit der längeren Kohlenstoffkette der Polyacetylene. Und schließlich scheinen auf diesem Gebiete der Polymerisation Vorgänge, wie das Verhalten des Dijod-diacetylens der Aufklärung zu bedürfen, wo nach v. Baeyers Angabe³⁾ spontan energie-reichere Polymere als erste Umwandlungsprodukte sich zu bilden scheinen.

Als vorbereitende Arbeit suchten wir einmal eine ergiebigere Quelle für Propiolsäure, die das Ausgangsmaterial für die v. Baeyerschen Arbeiten bildet — darüber berichtet die folgende Abhandlung —, und wollten dann zunächst einmal das Diacetylen selbst im Zustand der Reinheit kennen lernen, da die v. Baeyerschen Untersuchungen hier lückenhaft geblieben sind. Durch einen merkwürdigen Zufall sind, als das gesteckte Ziel bereits erreicht war⁴⁾, von zwei anderen Seiten Mitteilungen über diesen Kohlenwasserstoff erschienen: Lespieau und Prévost⁵⁾ erhielten ihn durch Anwendung der klassischen Methode mehrfacher Bromwasserstoff-Abspaltung aus Butadien-tetrabromid, und Fritz G. Müller⁶⁾ stieß unerwartet auf ihn unter den gebildeten pyrogenen Zersetzungsprodukten, als er den Lichtbogen in Äthylalkohol brennen ließ⁷⁾. Beide Arbeiten haben die Reindarstellung

³⁾ B. 18, 2276 [1885].

⁴⁾ Die wesentlichen präparativen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind bereits in der Diplomarbeit von L. Kollek zusammengefaßt, die im Mai 1925 der Fakultät eingereicht wurde, also vor dem Erscheinen der Arbeiten von Lespieau und Prévost, sowie von Müller abgeschlossen war.

⁵⁾ A. ch. [4] 37, 704 [1925]; C. r. 180, 675 [1925].

⁶⁾ Helv. 8, 826 [1925]. Hier findet sich auch eine Zusammenstellung der älteren Literatur, auf die wir deshalb verzichten.

⁷⁾ Die von Müller durch die einfache Zersetzungsgleichung: $2 C_2H_2O = 2 H_2O + 3 H_2 + C_4H_2$ (a. a. O., S. 822) dafür gegebene Erklärung erscheint dagegen nicht sehr wahrscheinlich. Es wäre durchaus denkbar, daß es sich um eine Wirkung des bei der Zersetzung gebildeten Wasserstoffs auf die Elektrode handelt, und daß die Müllerschen Versuche die eingangs gestreifte Beziehung des Diacetylens zum Kohlenstoff-Wasserstoff-Gleichgewicht bereits bestätigen. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine merkwürdige Angabe von Römer (A. 233, 183 [1886]) hingewiesen, der bei Zersetzung der Kupferverbindungen aus Acetylen, das im Jungfleischschen Apparat durch unvollständige Verbrennung von äther-gesättigtem Leuchtgas erhalten war, Gasanteile

des Kohlenwasserstoffs vorweggenommen; die Aufgabe, ihn bequem zugänglich zu machen, ist offen geblieben. Wir haben trotzdem die Ergebnisse unserer Versuche bis heute zurückgehalten, um erst die physikalische Untersuchung unseres Gases einigermaßen abzuschließen und gleichzeitig zwischen den in dieser Richtung etwas abweichenden Angaben der erwähnten beiden Arbeiten eine Entscheidung treffen zu können, müssen sie jetzt aber veröffentlichten, um unser Recht auf Mitarbeit an diesen Problemen zu wahren.

Man kann zum Diacetylen, C_4H_2 , auf recht einfache Weise vom Acetylen-kupfer aus kommen, wenn man es mit Kupferchlorid-Lösung geeignet oxydiert und zersetzt. Die Methode baut eine Beobachtung von Noyes und Tucker⁸⁾ weiter aus. Sie haben zuerst das gelegentlich als Nebenprodukt bei der Bromierung des Acetylen beobachtete hochschmelzende Bromid als Diacetylen-hexabromid angesprochen und seine Entstehung mit einer vorherigen Veränderung des Acetylen-kupfers, aus dem das Gas entwickelt wurde, durch zufällig entstandenes Kupferchlorid in Zusammenhang gebracht. Wurde das Acetylid vor der Zersetzung mit 1 Mol. Kupferchlorid vorbehandelt, so lieferte die Bromierung des Gases zwar noch überwiegend Acetylen-tetrabromid, dem aber jetzt bis zu 10% seines Gewichts an Hexabromid beigemischt waren. Eine direkte fraktionierte Verflüssigung des Gases lieferte ihnen an höher siedenden Anteilen nur chlor-haltige Produkte. Die Nachprüfung hat zunächst diese Angaben von Noyes und Tucker vollkommen bestätigt und sie nur insoweit ergänzt, als das feste Bromid auch bei der Absorption der Gase in Brom-Chloroform erhalten wurde, seine Entstehung also nicht an die Einwirkung von heißem elementarem Brom gebunden ist. Steigert man aber die Menge des Kupferchlorids, so nimmt die Menge flüssiger Bromide zusehends ab, und bei der Verwendung von 4 Molekülen, die wir als Optimum erkannten, werden nur noch feste Bromide des Diacetylen erhalten.

Die Verschiebung zwischen flüssigen und festen Bromiden ist leider kein einfacher Ersatz, sondern geht mit einer starken Abnahme der Gesamtausbeute an Bromiden, die auf 23% d. Th. im Maximum sank, Hand in Hand, entsprechend etwa 600 ccm Gas aus 50 g Kupferchlorür⁹⁾. Den Hauptverlust bedingen feste, dunkle, stark sauerstoff-haltige Substanzen, die bei der Zersetzung der oxydierten Kupferverbindung auftreten und in welche ein großer Teil des eingebrachten Kohlenstoffs eingeht¹⁰⁾. Es ist

erhielt, die sich beim Stehen unter Kohlenstoff-Abscheidung zersetzen; diese Versuche werden ebenfalls hier nachgeprüft.

Straus.

⁸⁾ Am. 19, 123 [1897].

⁹⁾ Wir haben die Ausbeuten stets auf die Menge Kupferchlorür bezogen, die zur Darstellung des Acetylen-kupfers diente, rechnen also sicher zu ungunst, da ein Teil bei der langsamen Fällung durch Oxydation verloren geht. Aus unoxydiertem Acetylen-kupfer wurden nach dieser Berechnung durchschnittlich 75% d. Th. in Form von Acetylen-tetrabromid gewonnen. Die von Noyes und Tucker erzielte Bromid-Ausbeute ist nach dieser Berechnung auf das 8-fache gesteigert.

¹⁰⁾ In weit geringerem Maße treten sie auch stets bei der Zersetzung der reinen Kupferverbindungen von Acetylen und Diacetylen auf; vergl. hierzu Scheiber, B. 44, 221 [1911]. Wir möchten in diesem Zusammenhange die Beobachtung mitteilen, daß Acetylen-kupfer, das 5 Stdn. in 10-proz. Ammoniak mit Luft oxydiert wurde, schwarz geworden war und bei der Zersetzung ausschließlich derartige Substanzen und überhaupt keine gasförmigen Produkte mehr lieferte. Ohne Ammoniak ist es gegen Luft beständig; vergl. hierzu auch Makowka, B. 41, 825 [1908].

bisher nicht gelungen, ihre Bildung durch abgeänderte Zersetzungsbedingungen zu unterdrücken, und sie hängen möglicherweise mit besonderen Kupferverbindungen zusammen, die als Nebenprodukte, vielleicht durch Überoxydation, entstanden sind. Die Einwirkung des Kupferchlorids auf das Acetylen-kupfer ist nach allem Anschein eine recht komplexe Reaktion und von wirklicher Klärung noch weit entfernt. In sie analytisch einzudringen, scheint aber so gut wie aussichtslos, schon weil alle Lösungsmittel für das stets beigemischte Kupferchlorür auch die Kupferverbindungen sofort verändern. Die verschiedenen Reaktionsstufen, die verschiedenen molaren Mengen des Oxydationsmittels entsprechen, sind an der Farbe des Acetylen-kupfers deutlich zu verfolgen, die mit 1 Molekül sich in schwarzbraun, mit 2 Molekülen in tiefschwarz, mit 4 Molekülen in rost- bis gelbbraun ändert. Als weitere Komplikation erleidet diese letzte Stufe unter Verfärbung nach gelbbraun eine ziemlich rasche Autoxydation, die, wenn rechtzeitig unterbrochen, die Ausbeute an Hexabromid recht erheblich zu steigern vermag. Diacetylen-kupfer selbst wird von Kupferchlorid nach vorläufigen Versuchen ebenfalls weiter verändert, doch haben wir auch noch mit 8 Mol. Kupferchlorid eher eine etwas höhere Ausbeute erzielt.

Sehr glatt wirkt Kupferchlorid dagegen schon in molekularer Menge auf die Kupferverbindungen monosubstituierter Acetylene nach der Gleichung: $2 R.C:C.Cu + 2 CuCl_2 = [R.C:C]_2 + 2 CuCl$, und es ist merkwürdig, daß diese in den Beobachtungen von Noyes und Tucker angedeutete Methode bisher nie auf ihre allgemeine Verwertbarkeit geprüft worden ist. Sie tritt vollwertig neben die klassischen Verknüpfungsmethoden mit Ferricyankalium bzw. Ammoniak und Luft, liefert bessere Ausbeuten und ergänzt sie wertvoll, weil sie ein Arbeiten in schwach saurer Lösung gestattet¹¹⁾. Spezifisch bis zu einem gewissen Grade scheint sie nur für die Kupferverbindungen des Acetylen und vermutlich auch die des Diacetylen zu sein. Wenigstens sind alle Versuche gescheitert, sie durch die beiden anderen Methoden zu ersetzen. Acetylen-kupfer wird von Ferricyankalium, mit und ohne Alkali, sehr leicht angegriffen, und das Oxydationsmittel wird verbraucht; Diacetylen ist aber in den gasförmigen Zersetzungsprodukten kaum nachzuweisen, die aus reinem Acetylen bestehen und mit steigenden Mengen des Oxydationsmittels rasch durch die erwähnten dunklen, festen Kondensationsprodukte ersetzt werden. Die Acetylide des zweiwertigen Kupfers¹²⁾ sind zur Darstellung von Diacetylen ebensowenig geeignet, wie die von Manchot¹³⁾ beschriebenen Additionsverbindungen von Acetylen-kupfer mit Kupferchlorür, deren Darstellung auch nicht sehr bequem wäre.

Das Wesentliche des erzielten Fortschritts liegt darin, daß das nach unserem Verfahren vorbehandelte Acetylen-kupfer bei der Zersetzung unmittelbar praktisch reines Diacetylen liefert. Das ist wichtig, weil das leicht zu reinigende Hexabromid, wie im Folgenden noch darzulegen ist, als Ausgangsmaterial für den reinen Kohlenwasserstoff vorerst nur bedingt in Frage kommt. Diacetylen ist damit, besonders wenn man auf die erwähnte Ausbeute-Verbesserung durch nachträgliche Autoxydation der Kupferverbindung verzichtet, so rasch und bequem darzustellen, daß sein

¹¹⁾ Die in ihr enthaltenen synthetischen Möglichkeiten werden hier weiter untersucht.

¹²⁾ B. 30, 760, 814 [1897].

¹³⁾ A. 387, 257 [1912].

Verhalten in jeder Vorlesung gezeigt werden kann. Die genauere Prüfung unseres Gases haben wir an verschiedenen Präparaten in einer Vakuum-Apparatur nach Stock vorgenommen. Hochsiedendes fehlt vollkommen; als einzige Verunreinigung wurden gelegentlich geringe Mengen Acetylen festgestellt, die schätzungsweise 0.4%¹⁴⁾ nicht überschreiten und die man leicht loswerden kann; sie gehen auf eingeschlossene und daher der Oxydation entgangene Teilchen Acetylen-kupfer zurück.

Die Zusammensetzung des Gases ist nach den Methoden der Volum-Analyse, die an Eindeutigkeit in diesem Falle der Elementar-Analyse überlegen sind, durch Verbrennung mit Sauerstoff direkt bestimmt worden¹⁵⁾. Die bei dem Zerfall des Gases sich einstellenden Volum-Verhältnisse geben sie dagegen nicht scharf wieder; er erfolgt beim Durchschlagen des elektrischen Funkens unter Rußabscheidung mit blendend weißem Licht, im allgemeinen nach der Gleichung $C_4H_2 \rightarrow 4C + H_2$, ist aber von einer Volum-Kontraktion von etwa 4.5% begleitet, da dem Wasserstoff geringe Mengen Kohlenwasserstoffe, vermutlich Methan, sich beimengen; ihre Bildung auf thermischem Wege ist bei der zweifellos hohen Zerfalls-Temperatur nicht unerwartet¹⁶⁾.

Die Löslichkeit des Diacetylens in Wasser erreicht lange nicht die des Acetylens, ist aber immerhin mit 4.6:1 für einen Kohlenwasserstoff recht beträchtlich; in gesättigter Kochsalz-Lösung sinkt sie auf 0.99. Den Geruch des Gases empfinden wir als eine eigentümliche Mischung von süßlich und lauchartig.

Wir fanden den Siedepunkt sowohl bei direkter Bestimmung als durch Extrapolation aus der Dampfdruck-Kurve, bei $9.5 - 10^0$, also in guter Übereinstimmung mit Lespieau und Prévost, dagegen wesentlich niedriger als er von F. Müller angegeben wird (13.5⁰).

Müller hat den Wert aus seinen Tensions-Messungen extrapoliert. Tatsächlich liegen die einzelnen, von ihm gemessenen Dampfdrucke von etwa -30^0 an zunehmend nicht unerheblich niedriger als die von uns bestimmten. Liest man die Angaben über die mühselige Reinigung des auf pyrogenem Wege gewonnenen Gases, das zunächst auch von höher siedenden Anteilen getrennt werden mußte, so ist das aus Acetylen hergestellte Gas zweifellos reiner gewesen¹⁷⁾. Daß die Unstimmigkeit erst oberhalb des Schmelzpunktes sich bemerkbar macht, läßt ebenfalls an eine Tensions-Herabsetzung durch gelöste Fremdkörper denken und stimmt mit Erfahrungen, die wir selbst machten, überein. Beachtung verdient in diesem Zusammenhange jedoch auch die Angabe in der Müllerschen Arbeit, daß eine direkte Siedepunkts-Bestimmung wegen der raschen Polymerisation des Gases nicht ausgeführt werden konnte, was sowohl unseren eigenen Erfahrungen wie denen der französischen Forscher widerspricht. Danach könnte auch ein an und für sich reines Präparat anomal nur in Bezug auf seine Umwandlungs-Geschwindigkeit gewesen sein. Die Werte für das spez. Gewicht und die optischen Konstanten, welche die französischen Forscher angegeben haben¹⁸⁾, bedürfen gleichfalls einer Korrektur.

¹⁴⁾ Über die Unterlagen dieser Schätzung siehe den Versuchsteil.

¹⁵⁾ Für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Bestimmungen, die immerhin recht große Vorsicht und das Ansammeln spezieller Erfahrungen verlangten, sind wir Hrn. Dr.-Ing. Steuer zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

¹⁶⁾ vergl. z. B. M. Mayer, B. 40, 2144 [1907].

¹⁷⁾ In der Elementar-Analyse, die von Müller mit dem polymerisierten Präparat durchgeführt wurde, können, auch ohne die experimentellen Schwierigkeiten in diesem besonderen Falle, geringere Beimengungen wasserstoff-ärmer Kohlenwasserstoffe nicht zum Ausdruck kommen.

¹⁸⁾ C. r. 180, 677 [1925].

Die auffallend rasche, schon bei 0° einsetzende Polymerisation des flüssigen Kohlenwasserstoffs, über die F. Müller zuerst berichtet hat¹⁹⁾ und die er mit Recht als seine merkwürdigste Eigenschaft hervorhebt, ist uns ebenfalls bald aufgefallen, da sie gelegentlich schon bei der Bestimmung der höheren Dampfdruck-Werte stört. Bei ihrer starken Abhängigkeit von unkontrollierbaren Einflüssen²⁰⁾ muß man mit Vergleichen vorsichtig sein. Wir haben aber nach den Angaben des schweizer Forschers den Eindruck, als wenn sie bei unseren Präparaten langsamer einsetzte und langsamer fortschritte; bei der charakteristischen Art, mit der das dunkelbraune, feste Polymerisat nicht im Schoße der Flüssigkeit entsteht, sondern sich als unlöslicher, festhaftender Überzug an den Gefäßwänden ansetzt, scheint eine typische Oberflächen-Wirkung im Spiele zu sein. Darin bestärkt uns die Beobachtung, daß das gleiche Polymerisat auch unmittelbar aus einem über Quecksilber abgesperrten Gasvolumen bei Zimmer-Temperatur sich abzuschneiden beginnt, wenn auch wesentlich langsamer, daß aber die Volum-Abnahme nach einiger Zeit, wenn die Wände überzogen waren, zum Stillstand kam. Vorläufige Versuche haben uns Andeutungen dafür gegeben, daß neben dieser Kalt-Polymerisation eine ausgesprochene Hitze-Polymerisation zu flüssigen Polymerisaten von sehr eigentümlichem Geruch führt; ob flüssig gebliebene Anteile bei unvollendeter Umwandlung in das feste Polymere noch reinen Kohlenwasserstoff darstellen, wird in diesem Zusammenhange ebenfalls zur Zeit geprüft. Monatelang unverändert haltbar fanden wir das Diacetylen in seiner wäßrigen Lösung, die bis jetzt die beste Aufbewahrungsform darstellt, wenn man es nicht dauernd tief kühlen will. Geringer Zusatz von Alkali, auch schon Soda, leitet auch da die Polymerisation ein, die sich durch allmähliche Bildung brauner Flocken dokumentiert.

Voraussichtlich wird die Aufklärung dieser Vorgänge auch aus den Umwandlungen des Dijod-diacetylen, C_4J_2 , Nutzen ziehen können, über die wir bald zu berichten hoffen. Ihre Untersuchung ist durch die Beobachtung sehr erleichtert, daß die elegante, von H. Biltz stammende Jodierung des Acetylen mit Jod und unterjodiger Säure²¹⁾ sich ohne weiteres auf das Diacetylen übertragen läßt. Wir möchten die bereits in einer Angabe A. v. Baeyers²²⁾ steckende Warnung vor nicht ganz frischen, auch im Dunkeln gehaltenen Präparaten des Jodids stark unterstreichen, da sie, wie wir gelegentlich zu unserem Schaden erfahren mußten, sehr brisant explodieren können²³⁾. Mit Jod entsteht ein prachtvoll krystallisierender, citronengelber Jod-Kohlenstoff C_4J_6 , den schon Lespieau und Prévost²⁴⁾, allerdings in einer zur Untersuchung unzureichenden Menge, in Händen hatten und dem wir ebenfalls die Formel $J_2C:CJ:CJ_2$ (I.) zuteilen.

Unsere Versuche über die Halogen-Addition an Diacetylen sind noch lückenhaft. Ein leicht erhältliches, schön krystallisiertes, farbloses Tetra-

¹⁹⁾ a. a. O., S. 832.

²⁰⁾ So zeigte z. B. ein Präparat, das zu Demonstrationszwecken zufällig etwa eine Woche eingeschmolzen in Kohlensäure-Aceton eingekühlt gehalten worden war, starke Verzögerung. ²¹⁾ B. 37, 4412 [1904]. ²²⁾ a. a. O.

²³⁾ Das frisch gefällte und nur eben im Exsiccator getrocknete Jodid bietet in seinem prächtig aussehenden Zerfall in Kohlenstoff und Jod bei der Berührung mit einem heißen Draht, der mit wenigen Zehntelgrammen auch einem größeren Kreis zu zeigen ist, eine vielleicht für die Vorlesung geeignete, sehr wirkungsvolle Illustration der Spannungstheorie. ²⁴⁾ a. a. O., S. 707.

jodid JHC:CJ.CJ:CHJ (II.) mag erwähnt werden. Am bemerkenswertesten finden wir die Trägheit, mit der das Diacetylen in organischen Lösungsmitteln Brom addiert, wenn es, wie gewöhnlich, gegenüber dem Halogen im Überschuß ist. Bei -15° bis -18° ist in Stunden kaum eine Entfärbung zu beobachten, und erst bei $+15^{\circ}$ setzt sie, und dann auch nur langsam, ein²⁵⁾. Man muß damit das Verhalten des Butadiens und des Diphenyl-diacetylen²⁶⁾ in Parallele setzen, die beide schon bei tiefen Temperaturen und im Dunklen rasch addieren. Hier besteht ein reizvoller Widerspruch zu dem Sättigungszustand dieser Kohlenwasserstoffe, wie er in ihrem Polymerisations-Bestreben zum Ausdruck kommt; er erinnert übrigens an lange zurückliegende Beobachtungen des einen von uns²⁷⁾.

Eine Assoziation des Diacetylen, an die zu denken wäre, ist wenig wahrscheinlich, läßt sich aber in den in Frage kommenden Lösungsmitteln kaum direkt nachweisen. Die Gasdichte ist nach übereinstimmenden, fremden und eigenen Beobachtungen normal, ebenso nach einer Bestimmung von Lespieau und Prévost das Molekulargewicht in Eisessig, in dem die Brom-Addition ebenfalls nur langsam erfolgt; nur fehlt für dieses Lösungsmittel der Vergleichsversuch mit Butadien. Uns scheint eine andere Erklärungsmöglichkeit wohl diskutierbar, die an die Beobachtung anknüpft, daß beim Diphenyl-diacetylen als erste Additionsstufe seinerzeit²⁸⁾ ein Dibromid gefaßt wurde, das nach seiner intensiv gelben Farbe und seinem Verhalten vielleicht eine allenartige Anordnung dreier Lückenbindungen enthält. Endständige Phenyle pflegen allgemein solche gezwungenen Anordnungen zu stabilisieren; beim einfachen Diacetylen wird ihre Bildung Widerstand finden, und sie wird entweder nur in sehr geringer Konzentration entstehen, oder die Bromierung kann überhaupt nur als Reaktion dritter Ordnung mit 2 Mol. Brom erfolgen. Allgemeiner gesagt, würde nicht der Valenz-Ausgleich in dem Kohlenwasserstoff selbst, sondern der ungünstigere einer ersten Zwischenstufe den Unterschied im Reaktionsverlauf bedingen.

Unter den Brom-Additionsprodukten des Diacetylen spielt das Hexabromid $C_4H_2Br_6$ eine besondere Rolle, weil es zur Entdeckung des Kohlenwasserstoffes führte und auch heute noch die beste Form für seine sichere Identifizierung darstellt. Mit der Feststellung, daß es auch aus einem nach v. Baeyer aus Acetylen-dicarbonsäure dargestellten Diacetylen erhalten wird²⁹⁾, ist daher für die Identität der Kohlenwasserstoffe eine kleine Lücke im Beweis geschlossen worden. Wir fanden das Hexabromid stets von einer leichter löslichen, niedriger schmelzenden, isomeren Form begleitet, die bisher der Beobachtung entgangen zu sein scheint. Da auch bei der Brom-Addition an Diphenyl-diacetylen Gemenge der raumisomeren Tetrabromide entstehen, ist ihre Isomerie ebenfalls räumlich zu denken und sowohl mit einer asymmetrischen Verteilung der Bromatome (III.) in der offenen Kette, wie mit der von Lespieau und Prévost in Betracht gezogenen symmetrischen Formel IV. vereinbar.



Die Umlagerung in die höher schmelzende Form ist durch Destillation gelungen; da aber hierbei freies Brom auftritt, ist eine reine Umlagerung nicht mit Sicherheit erwiesen.

Die Formulierung des Hexabromids ist durch eine Beobachtung von Willstätter und Bruce³⁰⁾ in Zweifel gestellt worden, da sie es bei durchgreifender Bromie-

²⁵⁾ Die Untersuchung der niederen Bromierungsstufen wird dadurch sehr erschwert.

²⁶⁾ F. Straus, A. **342**, 229 [1905].

²⁷⁾ A. **342**, 218 [1905].

²⁸⁾ A. **342**, 196 [1905].

²⁹⁾ a. a. O., S. 2272.

³⁰⁾ B. **40**, 3985 [1907].

rung eines Cyclobutan-Derivats erhalten haben. Lespieau und Prévost, sowie F. Müller haben eingehend zu dieser Konstitutionsfrage Stellung genommen³¹⁾. Die Ausführungen von Willstätter und Bruce sind zu einer Zeit erfolgt, als von dem Bromid nur bekannt war, daß es aus einem unbekanntem Kohlenwasserstoff mit siedendem Brom entsteht, und daß es die Zusammensetzung eines Hexabromids des Diacetylen hat. Nachdem die Konstitution des Kohlenwasserstoffs als Diacetylen jetzt feststeht und nachgewiesen ist, daß auch gelindere Methoden der Brom-Einwirkung das gleiche Bromid ergeben, steht man vor der Wahl, ob für diese Brom-Addition oder für eine Kern-Substitution bei Eisen-Gegenwart und in höherer Temperatur, bei der auch Wanderungen des Halogens nicht ausgeschlossen sind, ein normaler Verlauf wahrscheinlicher ist. Die erstere Annahme würde bedingen, daß durch eine Addition eine offene Kette sich zum Vierring, und zwar zunächst einem ungesättigten Vierring, schließt; das ist nach allgemeinen Erfahrungen über seine Bildungs-Tendenz sehr wenig wahrscheinlich³²⁾.

Unsere vorläufigen Versuche über die Brom-Abspaltung aus dem Hexabromid stützen eher die offene Formel. Wir sind aus praktischen Erwägungen dazu angeregt worden, weil wir hofften, in dem Bromid eine ebenso bequeme Speicherungsform für den Kohlenwasserstoff zu finden, wie sie für Butadien in seinem Tetrabromid vorliegt. Darin sind wir bis jetzt enttäuscht worden. Die methodischen Hilfsmittel sind allerdings noch lange nicht erschöpft, und die Versuche werden zurzeit fortgesetzt. Das Brom wird beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol, selbst Aceton, unschwer herausgenommen. Es entstehen aber nur zum Teil Kohlenwasserstoffe mit Acetylen-Eigenschaften und unter diesen Diacetylen, wenn überhaupt, höchstens in Spuren; in der Hauptsache entsteht eine Verbindung, die sich durch ihre zeisig-gelbe Kupferverbindung als mono-substituiertes Acetylen erweist und über deren Natur wir trotz ihres prachtvoll krystallisierenden Bromids vorerst noch im Unklaren sind. Sie enthält wahrscheinlich Sauerstoff. 30% werden als Butadien wieder erhalten, das als Tetrabromid isoliert wurde. Die Hydrierung der Acetylen-Bindung mit Alkohol und Zink ist vor Jahren von dem einen von uns³³⁾ zuerst beschrieben worden und hat sich seither vielfach bewährt, wenn die Stufe der Äthylen-Bindung festgehalten werden sollte³⁴⁾. Überraschend ist nur, daß die Hydrierung der aliphatischen Kette schon mit Aceton erfolgt, das auf die endständig phenylierte Kette im Diphenyl-diacetylen nicht einwirkt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser merkwürdigen Hydrierung die Addition von Zink an die Acetylen-Bindung vorausgeht, und daß dadurch auch das flüchtige Diacetylen zurückgehalten und der Hydrierung zugänglich wird.

Zu der Arbeit standen uns Mittel aus der Japan-Stiftung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung, für die wir auch an dieser Stelle ehrerbietigst danken.

³¹⁾ a. a. O.

³²⁾ In diesem Zusammenhange sei an das Verhalten des Diphenyl-diacetylen erinnert, wo Wechsel des Lösungsmittels oder auch sonstige, schwer kontrollierbare Umstände die sonst normale Brom-Addition zu einem Tetrabromid in eine unter Bromwasserstoff-Abspaltung erfolgende Ringschließung drängen, die das fertig gebildete Tetrabromid nicht zeigt. Allerdings handelt es sich hier um Bildung eines Sechsrings zu einem Naphthalin-Derivat; vergl. F. Straus, A. 342, 198 [1905].

³³⁾ ebenda, S. 203.

³⁴⁾ siehe z. B. Rupe, A. 442, 61 [1925].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Diacetylen.

Das Acetylen-kupfer wurde aus der Lösung von Kupferchlorür in ammoniakalischer Ammoniumcarbonat-Lösung³⁵⁾ bei Zimmer-Temperatur gefällt und soll lebhaft rotbraun, nicht stumpfbraun aussehen³⁶⁾. Es wird sehr gut, solange die Lauge noch ammoniakalisch ist, tunlichst ohne Luft-Zutritt zum Niederschlag, ausgewaschen und feucht mit 4 Mol. krystallisiertem CuCl_2 in der doppelten Wassermenge 3 Stdn. auf dem Wasserbade oxydiert. Dabei oft und gut schütteln, um Einhüllen durch gebildetes Chlorür tunlichst zu vermeiden. Vielleicht wird es sich deshalb empfehlen, wenn man auf sehr reines Rohgas rechnet, zwischendurch einmal zu dekantieren und den Brei gut zu zerdrücken. Die auftretenden Farbänderungen sind im theoretischen Teil beschrieben. Der rostbraune Niederschlag wird abgesaugt und bleibt, zur Nachoxydation, mit reinem Wasser angeteigt, entweder 4–5 Tage bei häufigem Umschütteln unter Luft-Zutritt stehen, oder er wird in einem hohen Zylinder 24 Stdn. mit einem kräftigen Luft-Strom behandelt. Er ist dann in beiden Fällen gelbbraun geworden. Man zersetzt, indem man die Kupferverbindung in einem mit Rückflußkühler und Gaszuführungsrohr versehenen Kolben mit überschüssiger 2-proz. Salzsäure allmählich zum Kochen erhitzt; in der Kälte findet nur sehr langsam Einwirkung statt. Das Gas kann, wenn die Luft mit Kohlendioxyd verdrängt ist, unmittelbar über 20-proz. Kalilauge aufgefangen werden (im Folgenden als „Rohgas“ bezeichnet). Sollte es unmittelbar bromiert werden, wie bei allen der Reaktionsaufklärung dienenden Versuchen, so passierte es stattdessen Waschflaschen mit verd. Alkali, eine längere Chlorcalcium-Strecke und zwei, jeweils mit 20 ccm Brom in 60 ccm Chloroform gefüllte Zehnkugelhöhen. Als Spülgas diente Wasserstoff. Ein Teil des gebildeten Hexabromids krystallisiert meist sofort aus. Chloroform und überschüssiges Brom werden abdestilliert und abgesaugt; dann reibt man den festen Rückstand mit seinem gleichen Gewicht gut gekühlten Alkohols an, saugt ab, gewinnt meist eine zweite Krystallisation nach dem Konzentrieren auf etwa 5–6 ccm und verarbeitet die Lauge auf das niedrig schmelzende isomere Bromid (s. dieses). Schmelzpunkt des rohen Bromids 180° .

Die folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute von den Versuchs-Bedingungen, bezogen jeweils auf 50 g CuCl als Ausgangsmaterial und gemessen an den isolierten Hexabromiden ($4 \text{ CuCl} = 2 \text{ Cu}_2\text{C}_2 = 1 \text{ Cu}_4\text{C}_4$). Beide Hexabromide sind dabei zusammengefaßt; Verluste bei der Isolierung des niedrig schmelzenden sind unvermeidlich. Waren bei den Versuchen flüssige Bromide des Acetylen entstanden, so wurden sie aus einem Bad von 160 – 165° im Vakuum abdestilliert und sind als Tetrabromid in Rechnung gesetzt.

³⁵⁾ F. Straus, A. 342, 223 (Fußnote) [1905]. Das komprimierte Acetylen der Gasakkumulator-Akt.-Ges. kann ohne weitere Reinigung direkt verwendet werden.

³⁶⁾ Geringe Mengen des schwarzen Cupri-acetylids, die etwa gegen Ende aus der etwas oxydierten Lösung ausfallen, sind ohne Bedeutung, da das mit CuCl_2 behandelte Acetylid keine gasförmigen Zersetzungsprodukte liefert; siehe auch den theoretischen Teil.

Nr.	Mol. CuCl ₂	flüss. Bromid		fest. Bromid		Bemerkungen
		g	% d. Th.	g	% d. Th.	
1	0	65	76	0.9	1.4	(2) Dibromid umgerechnet
2	1	26.5	42.7	2.3	3.4	(3)
3	2	9.3	15.0	1.7?	2.5	(2)
4	4	—	—	8.9	13.3	(5) ohne } Autoxydation
5	4	—	—	12.8	19.1	(6) mit } Autoxydation
6	8	—	—	9.6	14.4	ohne } Autoxydation
7	8	—	—	15.2	22.7	mit }

Die Werte sind Durchschnittswerte aus der in Klammern unter Bemerkungen vermerkten Zahl von Einzelbestimmungen. Nr. 2 stimmt gut mit den Erfahrungen von Noyes und Tucker überein³⁷⁾; von den Werten 4 und 5, auf die es im wesentlichen ankommt, lagen für 4 die Grenzen zwischen 7.9 und 10.6 g, für 5 zwischen 10.9 und 14.5 g. Die Steigerung durch die nachfolgende Autoxydation ist also sehr deutlich; bei 6 und 7 sind große Mengen CuCl₂ unverbraucht. Durchführung der Oxydation in der Kälte, die mehrere Tage benötigt, bringt nicht mehr festes Bromid, läßt aber leicht Acetylenkupfer unangegriffen. Es ist von großer Bedeutung, wie die Kupferverbindungen zersetzt werden. Mit konz. Salzsäure, die anscheinend auch Noyes und Tucker benutzten, entstehen, besonders reichlich aus den höher oxydierten Proben, chlor-haltige Öle, die sich in den Waschgefäßen verdichten und auf deren Kosten die Ausbeute an festem Bromid stark sank (bei 5 auf 3.1 g, bei 6 auf 2 g). Da diese Verhältnisse erst später erkannt wurden, sind die Werte unter 3 für festes Bromid zweifellos zu niedrig und nur aufgenommen, um das Zurücktreten der flüssigen Bromide zu zeigen. Wir sind deshalb mit der Konzentration der Säure auf die äußerste Grenze heruntergegangen, die in der Hitze noch brauchbar zersetzt, und haben die Bildung dieser Nebenprodukte damit vollständig vermeiden können. Sehr merkwürdig und weiter zu verfolgen ist die in letzter Zeit gemachte Beobachtung, daß die Ausbeuten sich stets um die obersten Grenzen bewegten, wenn bei der Zersetzung Substanzen wie Kupfer oder SO₂ zugesetzt wurden, welche die Bildung von CuCl₂ verhindern mußten. Leider wird Acetylenkupfer von Sauerstoffsäuren (20- und 30-proz. Schwefelsäure, 20- und 40-proz. Phosphorsäure, Eisessig) auch bei Kochhitze kaum angegriffen. Ganz unbrauchbar erwies sich Cyankalium, mit dem aus mit 4 Mol. oxydierter Kupferbindung überhaupt kaum mehr gasförmige Produkte entstanden. Die erwähnten dunklen, festen Nebenprodukte, die dem Kupferchlorür stets beigemischt sind, machen schon bei Ansatz 2 und 3 etwa 5—7 g aus (gegenüber 1 g bei nicht oxydiertem Acetylenkupfer), und nahmen bei 4 Mol. CuCl₂ deutlich, aber nicht wesentlich, zu. Mit 8 Mol. erhielten wir allerdings 12 g. Ihre Zusammensetzung wechselte stark (C 53, 54, 59 %, H 2, 2, 5 % bei verschiedenen, im Vakuum bei 130° zur Konstanz getrockneten Präparaten; Scheiber³⁸⁾ fand bei der Zersetzung von Acetylenkupfer 65 % C).

Untersuchung und Eigenschaften des Gases.

Das noch luft-haltige „Rohgas“ (s. oben) wurde nach einer von W. Steuer angegebenen Methode³⁹⁾ analysiert, die sich sehr gut bewährte und die wir später auch zur endgültigen Analyse des reinen Gases benutzten.

Dabei wird das mit Sauerstoff gemengte Gas wiederholt über einen in einer Quarz-Capillare befindlichen Palladium-Draht geleitet; ihre Anwendung auf Diacetylen verlangt nur für den Anfang sehr vorsichtiges Heizen, sehr langsames und stetiges Überdrücken des Gemisches und ein Mischungsverhältnis von mindestens 1 : 9. Dann sind explosive

³⁷⁾ a. a. O.; siehe auch den theoretischen Teil.

³⁸⁾ a. a. O. ³⁹⁾ Ch.-Ztg. 49, 901 [1925].

Zersetzungen nicht mehr aufgetreten⁴⁰⁾. Nach dem für C_4H_2 sich berechnenden Volum-Verhältnis muß das angewandte Volum $\frac{2}{3}$ der gemessenen Kontraktion und gleich $\frac{1}{4}$ des gefundenen Kohlendioxyd-Volums sein. Bei nicht genau bekanntem Ausgangsvolum, wie im Falle unseres luft-haltigen Rohgases, sind ihre Ergebnisse nicht ganz eindeutig, weil die gleichen Volum-Verhältnisse allgemein für die Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{2x}H_2$ (x = gerade Zahl) gelten. Andere Verunreinigungen, wie Acetylen oder etwa Tetra-acetylen, sind durch die folgenden Analysen mit zwei verschiedenen Präparaten demnach bereits im Rohgas ausgeschlossen, für das die Kontraktion einen Gehalt von 70 bzw. 80% ergibt.

Angewandt: 1. 6.9 ccm und 87.4 ccm O_2 : 7.2 ccm Kontraktion; 19.1 ccm CO_2 . $\frac{2}{3}$ Kontraktion = 4.80. $\frac{1}{4} CO_2$ = 4.78. — 2. 10.2 ccm und 87.1 ccm O_2 : 12.0 ccm Kontraktion; 31.0 ccm CO_2 . $\frac{2}{3}$ Kontraktion = 8.0. $\frac{1}{4} CO_2$ = 7.8.

Weitere Reinigung erfolgte in einer Vakuum-Apparatur nach Stock. Das Gas wurde durch eine längere Schicht Chlorcalcium und Natronkalk, der sich dabei stets leicht bräunte, in diese langsam übergeführt und mit flüssiger Luft verdichtet; es bildet prachtvolle, schneeweiße Krystallblätter. Ehe die Frage der Einheitlichkeit des Rohgases berührt wird, seien zunächst die Daten mitgeteilt, die an einem auf Grund unserer Vorversuche (s. später) sicher als rein anzusprechenden Gase gemessen wurden. Wir trennten hierzu von dem eingeführten verflüssigten Gase (ca. 3 ccm) $\frac{1}{3}$ als Vorlauf ab; der Rückstand ist reines Diacetylen. Für die Bestimmung der Dampfdrucke sind hiervon 0.5 ccm in ein Tensimeter-Gefäß abdestilliert worden.

—78.2°	—70°	—60°	—53°	—50°	—40°	—37°	—35.5°
— 1.6	5	12	21.8	28.7	68.6	85	93.5
					(66.2)	(85.2)	(90.8)
—30°	—20°	—14°	—10°	—5°	± 0°		
129.4	214.9	287.5	345.5	431.5	517.6 mm		
(120.5)	195.1	(265.5)	308.7	(383.4)	(466.7)		

Die Temperaturen sind mit einem im gleichen Bade befindlichen, mit SO_2 gefüllten Tensions-Thermometer nach Stock⁴¹⁾ gemessen, von -12° bis 0° mit einem Normal-Thermometer, dessen Angaben mit dem Tensions-Thermometer ab -20° innerhalb 0.2° übereinstimmen. Oberhalb 0° sind keine Werte gemessen; die Werte unterhalb -53° sind einer anderen Messungsreihe entnommen, bei der ein Pentan-Thermometer Verwendung fand. Es wich gegen das Tensions-Thermometer innerhalb dessen Messbereich durchschnittlich nur um $0.5-1^\circ$ ab.

Daß mit den von F. Müller gemessenen Werten keine sehr gute Übereinstimmung besteht, wurde schon im theoretischen Teil berührt. Dort sind auch die möglichen Ursachen besprochen. Diese Unstimmigkeit fällt merkwürdigerweise aber erst oberhalb des Schmelzpunktes auf, den wir, fast übereinstimmend mit Müller, bei -36° bis -35° finden (Sintern ab -37°). Für einige für den Vergleich besonders günstige Werte sind die Müllerschen Zahlen der Tabelle in Klammern beigelegt. Von 6 verschiedenen Präparaten streuten unsere bei 0° gemessenen Dampfdrucke höchstens 0.9 mm um obigen Wert, eine 7. Probe um 2 mm. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach dem Verlauf der Kurve bei 0° 1 mm nur einer Temperatur-Differenz von 0.05° entspricht. Die Werte stellten sich auch durchweg innerhalb der gleichen Fehlergrenzen wieder ein, wenn das höher erwärmte Gas wieder abgekühlt wurde⁴²⁾. Der höhere Wert ist also wohl richtig und als bequem zu reproduzierende Konstante benutzbar. Für den Nachweis leichter flüchtiger Verunreinigungen ist übrigens auch der Dampfdruck im Kohlendioxyd-Aceton-Brei brauchbar, den wir sehr konstant zu 1.6 mm bestimmten.

⁴⁰⁾ Für Acetylen, mit dem Kontroll-Bestimmungen ausgeführt wurden, genügte das Mischungsverhältnis 1 : 4.

⁴¹⁾ B. 54, 1119 [1921].

⁴²⁾ siehe Stock, B. 50, 997 [1917].

Die graphische Extrapolation ergibt für 760 mm den Siedepunkt zwischen 9 und 10°. Eine direkte Bestimmung war ohne Schwierigkeit nach der Methode von Siwoloboff⁴³⁾ ausführbar; die Capillare wurde zur Füllung an die Apparatur angeschmolzen und nach der Abnahme langsam am Normal-Thermometer erhitzt. Die Flüssigkeit bleibt dabei wasserklar. $Sdp_{760,2} = +9.5$ bis $+10^\circ$, übereinstimmend bei zwei Bestimmungen. Wurde flüssiges Diacetylen, wie es zum Temperatur-Ausgleich bei den Tensions-Bestimmungen oft nicht zu vermeiden war, längere Zeit um 0° gehalten, so färbte es sich leicht gelblich, ohne daß der Dampfdruck sich merkbar änderte; solche Präparate hinterließen einen hauchdünnen, braunen Rückstand, der sich in neu kondensiertem Gas nicht zu lösen schien.

Auf dieser Grundlage kann über das Rohgas Folgendes gesagt werden: Wurden 20% Vorlauf abgetrennt, so zeigten die folgenden Fraktionen konstant die richtigen Dampfdrucke. Eine noch schärfere Unterteilung des Nachlaufes von etwa 8–10% soll gelegentlich mit durchgeführt werden. Die ersten Anteile des Vorlaufs (ca. 5% der Gesamtmenge) zeigten durchschnittlich in Kohlendioxyd-Aceton Tensionen von 35–40 mm. Als verunreinigendes, leichter flüchtiges Gas kommt nach der Analyse nur Acetylen in Frage, dessen Dampfdruck bei dieser Temperatur bereits gegen $1\frac{1}{2}$ Atm. beträgt⁴⁴⁾. Seine Konzentration kann also nur sehr klein sein. Damit stimmt überein, daß bei diesen Fraktionen oberhalb des Schmelzpunktes die Tension unter die Normalwerte sinkt und bei 0° z. B. um 480 bis 500 mm beträgt (statt 517 mm). Das ist nur so zu deuten, daß ein geringer und nur nach der Temperatur-Gleichung veränderlicher Partialdruck sich dem Dampfdruck des Diacetylens addiert und mit den rasch steigenden Werten immer weniger zur Geltung kommt, schließlich aber überlagert wird durch die auf der Löslichkeit des Fremdgases beruhende Dampfdruck-Erniedrigung. Aus dem Anfangsdruck und dem Volumen des Tensimeters kann die absolute Menge des Acetylens auf etwa 2.5 ccm geschätzt und damit sein Gehalt im Rohgas mit etwa 0.4% angenommen werden. Es ist also praktisch rein. Schon die folgenden Anteile des Vorlaufes zeigten bei den tiefen Temperaturen normales Verhalten und nur noch geringe Abweichungen bei 0°.

Als einfachste Reinigung wurde verdichtetes Rohgas in Kohlensäure-Aceton 5–10 Min. abgepumpt. Tension bei 0° 511–512 mm (statt 517 mm). Die Kombination mit einem vorangehenden einmaligen Umdestillieren ohne Fraktionierung, bei der das Gas mit Kohlendioxyd-Aceton, nicht mit flüssiger Luft, verdichtet wird, dürfte direkt ganz reines Gas ergeben. Da die geringe Acetylen-Beimengung nichts mit dem Wesen der Reaktion zu tun hat und nur auf eingeschlossene und der Oxydation entzogene Partikelchen zurückgeht, wird sie sich durch die empfohlene, etwas umständlichere Durchführung der Oxydation in Zukunft wahrscheinlich ganz vermeiden lassen.

Analyse: Das Gas wurde aus dem Gasdichte-Gefäß (siehe diese) in eine Winkler-Bürette übergeführt und wie angegeben verbrannt.

a) 7.7 ccm C_4H_2 und 90.1 ccm O_2 : 11.3 ccm Kontraktion; 30.0 ccm CO_2 . $\frac{2}{3}$ Kontraktion = 7.53, $\frac{1}{4} CO_2 = 7.50$.

b) 6.85 ccm C_4H_2 und 82.65 ccm O_2 : 10.10 ccm Kontraktion; 27.0 ccm CO_2 . $\frac{2}{3}$ Kontraktion = 6.73, $\frac{1}{4} CO_2 = 6.75$.

⁴³⁾ vergl. Handbuch von Houben-Weyl I, 766 [1921].

⁴⁴⁾ vergl. McIntosh, Journ. Physic. Chem. II, 306 [1907].

3% beigemengtes Acetylen würden bei b) 27.30 ccm CO₂ erfordern; bei der Elementar-Analyse fallen 10% noch in die üblichen Fehlergrenzen.

Dichte als Gas: 158.82 ccm C₄H₂ 0.3404 g (21.2⁰, 739 mm). Mol.-Gew. ber. 50, gef. 53.3. Das zylindrische, am Boden mit einem kurzen engeren Ansatz zur Verdichtung und ferner mit einem Ansatz zum Quecksilber-Abschluß des Hahnes nach Stock⁴⁵⁾ versehene Gefäß war mit einem Schliff an die Apparatur angefügt. Ein mit einem zweiten Hahn gegen die Apparatur abgeschlossenes T-Stück mit abgeschmolzenem capillaren Ast ermöglichte die Abnahme. Fehler sind durch die zur Entnahme notwendige Entfettung des Schliffes vor den Wägungen möglich. In den Schliff des Gefäßes paßte eine Gas-Capillare, so daß es gleichzeitig als Reservoir für reines, luft-freies Gas diente.

Dichte als Flüssigkeit: d_4^0 0.7364. Die Bestimmung erfolgte in einem doppelwandigen Pyknometer von ca. 1.3 ccm Inhalt⁴⁶⁾, das sorgfältig vorgekühlt war und das mit dem verflüssigten und auf 0⁰ gehaltenen Gas gefüllt wurde. Hauptfehlerquelle ist die schon sehr starke Dampftension, die Abnahme während der Wägung und Schwankungen in der 3. Dezimale verursacht. Der obige Wert ist der höchste von uns beobachtete bei einer rasch gelungenen Wägung, die nur Reiter-Verschiebung verlangte, und dürfte einschließlich der 3. Dezimale richtig sein. Die Flüssigkeit war nach der Bestimmung wasserklar, also nicht polymerisiert. Die von Lespieau und Prévost⁴⁷⁾ angegebene Zahl liegt etwas niedriger (d_{+5} 0.7107).

Optische Konstanten: Bestimmt im Refraktometer nach Pulfrich (Neukonstruktion); ebenfalls durch Einführen des verflüssigten und auf 0⁰ vorgekühlten Gases in die vorgekühlte Apparatur. Auch hier behinderte die leichte Flüchtigkeit; durch die günstige Außentemperatur konnten jeweils mehrere Ablesungen an zwei verschiedenen Präparaten erfolgen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte bei recht geringer Streuung der Einzelablesungen. Die auf den ersten Blick befriedigende Übereinstimmung mit dem von Lespieau und Prévost⁴⁸⁾ für M. R. gefundenen Wert beruht auf zufälliger Kompensation bei dem letzteren.

$$n_a = 1.43440; n_D = 1.43862; n_B = 1.44898 \text{ bei } +0.8^{\circ}.$$

	M_a	M_D	M_B	$M_B - M_a$
Ber. ⁴⁹⁾ für C ₄ H ₂ $\frac{1}{2}$ (50.036) .	16.49	16.67	16.99	0.502
Gef.	17.71	17.86	18.22	0.516
E.M.	+1.22	+1.19	+1.23	+0.014
E.Σ'	+2.44	+2.38	+2.46	+5.6%

Löslichkeit: Für Wasser α_{25} 4.659, für gesättigte Kochsalz-Lösung α_{25} 0.997. Beides Mittelwerte aus je 2 Bestimmungen nach der Ostwaldschen Methode⁵⁰⁾. Sehr leicht wird das Gas von Aceton gelöst; flüssiges

⁴⁵⁾ A. Stock, B. **49**, 136 [1916].

⁴⁶⁾ vergl. B. Bergdahl, Ch.-Ztg. **47**, 530 [1923].

⁴⁷⁾ a. a. O. ⁴⁸⁾ a. a. O.

⁴⁹⁾ Atom-Refraktionen nach Ostwald-Luther, 4. Aufl., S. 752; der M_a -Wert für $\frac{1}{2}$ ist verdruckt; vergl. Ph. Ch. **75**, 585 [1905].

⁵⁰⁾ siehe V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeits-Beeinflussung, S. 32 [1907]. Für die Verbindung von Absorptionsgefäß und Bürette verwendeten wir eine nach Art der Kundtschen Feder gebaute Glas-Capillare.

Diacetylen von 0° mischte sich klar mit dem gleichen Volumen Aceton von 0° und kam in Kohlendioxyd-Aceton als weiße, asbest-ähnliche Krystallmasse wieder heraus. In Chloroform ist die Löslichkeit geringer, aber immer noch beträchtlich. Alkalische Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung nach Lebeau und Damiens⁵¹⁾ absorbierte bei $+18^{\circ}$ und 756 mm ihr 20-faches Volumen Diacetylen, das sich hierbei also auch quantitativ wie Acetylen verhält; während der Absorption bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich rasch schwärzte.

Der Zerfall des Diacetylen beim Durchschlagen des elektrischen Funkens wird durch den folgenden quantitativen Versuch illustriert, zu dem reinstes, aus der Vakuum-Apparatur entnommenes Gas Verwendung fand.

Angewandt: 29.9 ccm C_2H_2 ; aus der Explosions-Pipette zurückerhalten: 28.6, also 1.3 ccm Kontraktion. — 28.6 ccm mit 59.7 ccm O_2 : gef. 41.3 ccm Kontraktion und 2.1 ccm CO_2 . $\frac{2}{3}$ Kontraktion = 27.5 ccm (statt 28.6 für reinen Wasserstoff). Es war also ein Kohlenwasserstoff entstanden, dessen Molekül mehr als 2 Atome Wasserstoff enthielt. Er ist durch die Analyse aber nicht sicher als Methan nachgewiesen, da 1.3 ccm Methan nur 1.3 ccm CO_2 ergeben dürfen.

Die Farbe des Diacetylen-kupfers wechselt stark mit den Bedingungen bei der Fällung und erleidet auch noch nachträglich Veränderungen. In frisch bereiteter Ilosvayscher Lösung fällt der Niederschlag bei 20° zunächst braunorange und wird innerhalb von 15–30 Min. blutrot in der Aufsicht, mit deutlich violettrottem Schein in der Durchsicht; bei 0° ist die Fällung ausgesprochen gelborange und geht erst in Stunden (rascher bei 20°) in blutrot über; in ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung (5 g $CuCl$ in 180 ccm Ammoniumcarbonat-Lösung und 20 ccm Ammoniak) ist die Farbe zunächst unabhängig von der Temperatur gelborange und wechselt dann innerhalb 1 Stde. allmählich nach braun⁵²⁾, nicht blutrot. Sie gleicht dann sehr im Aussehen den Kupferverbindungen, die zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs dienen. In verdünnt-ammoniakalischer Kupferchlorid-Lösung entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, offenbar ein Acetylid des 2-wertigen Kupfers. Die Fällungen mit Silbernitrat sind citronengelb, einerlei, ob man in Wasser oder Alkohol oder unter Zusatz von Ammoniak oder Säure arbeitet. Es ist zu beachten, daß aus ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung auch Acetylsilber besonders im Anfang deutlich gelblich ausfällt, und daß man deshalb zur Prüfung auf Diacetylen besser saure bzw. alkohol. Lösungen verwenden soll. Mit Sublimat-Lösung entsteht ein weißer, sich allmählich schwärzender Niederschlag; die damit verbundene Veränderung des Kohlenwasserstoffs ist noch aufzuklären; auch ist die Untersuchung der durch Wasser-Addition an Diacetylen gebildeten Produkte noch nicht abgeschlossen.

Über die Polymerisation soll später zusammenhängend berichtet werden.

Dijod-diacetylen.

a) Aus dem Silbersalz mit Jod, genau nach den Angaben v. Baeyers⁵³⁾. Die konz. Äther-Lösung wird vorteilhaft durch Ausfrieren

⁵¹⁾ C. r. **156**, 557 [1913].

⁵²⁾ Lespieau und Prévost, Bl. [4] **37**, 707 [1925], beobachteten ebenfalls die Orangefarbe, geben aber die nachträgliche Änderung etwas anders an; möglicherweise spielt hier der Ammoniak-Gehalt der Lösung oder nachträgliche Oxydation eine Rolle.

⁵³⁾ B. **18**, 2276 [1885].

getrocknet. Das Jodid krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 30—50°) bei völligem Licht-Abschluß in regelmäßigen farblosen Nadelchen; braune Umwandlungsprodukte lassen sich so leicht abtrennen. Die Krystalle sind aber, selbst wenn sie völlig im Dunklen gehalten werden, schon nach 12 Stdn. wieder leicht gelblich. Andere Lösungsmittel lösen sehr leicht und nehmen die Verunreinigungen mit auf. Der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig, da das Jodid sich vorher bräunt und 2—3° vor dem Schmelzen zu sintern beginnt; dadurch erklären sich die etwas abweichenden Angaben neuerer Beobachter⁵⁴⁾. Wir fanden ihn an umkrystallisierten Präparaten bei 100° (eingetaucht in ein Bad von 85° und normal erhitzt). Unmittelbar nach dem Schmelzen explodierten alle Präparate zuweilen so heftig, daß der Apparat in Trümmer ging. Unreinere und tiefer schmelzende Präparate explodierten zuweilen auch nicht mehr beim nachträglichen Erhitzen auf 100°, weil sie Zeit hatten, sich langsam zu zersetzen, wohl aber sehr heftig, wenn sie in ein auf 100° vorgewärmtes Bad gebracht wurden. Die von Braunfärbung begleitete Umwandlung des Jodids wird, wie wir exakt feststellten, vom Licht beschleunigt, geht aber auch im Dunkeln vor sich. Über die große Gefährlichkeit derart veränderter Präparate siehe den theoretischen Teil.

b) Aus dem Kohlenwasserstoff mit Jod und unterjodiger Säure: Die von H. Biltz und Küppers⁵⁵⁾ gegebene Vorschrift wurde wörtlich übernommen. Beim Einleiten von Diacetylen tritt sofort der charakteristische jodoform-ähnliche Geruch auf; das Jodid fällt in schneeweißen Flocken, bräunt sich aber ebenfalls beim Trocknen. Schmelzpunkt des Rohproduktes 102°, Explosion (eingetaucht in ein vorgeheiztes Bad; bei 101° nur Zersetzung unter Braunfärbung, noch kein Schmelzen).

1.1.2.3.4.4-Hexajod-butadien (I).

Man löst das frisch gefällte und gut abgepreßte Dijod-diacetylen in der 25-fachen Menge absol. Äthers und versetzt bei Zimmer-Temperatur anteilsweise mit einer 10-proz. ätherischen Jod-Lösung, bis die Jod-Farbe auch längere Zeit bestehen bleibt. Die anfänglich recht rasche Entfärbung verlangsamt sich stark. Ein kleiner Teil des Jodids, zuweilen vermischt mit braunen, vom Dijod-diacetylen herrührenden Verunreinigungen, scheidet sich aus, den Rest gewinnt man aus dem mit Thiosulfat durchgeschüttelten Äther beim Abdampfen. Man löst in der 10-fachen Menge warmen Benzols und setzt heiß $\frac{1}{3}$ Volum Petroläther (Sdp. 40—60°) zu. Citronengelbe, geruchlose Nadelchen, schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzol und Toluol. Bei langsamer Krystallisation prachtvolle, stark lichtbrechende, dicke Prismen. Schmp. 165.5—166.5° unter Braunfärbung (ab 140° beginnende Verfärbung, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Joddämpfe). Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

0.1295 g Sbst.: 0.0283 g CO₂, 0.0021 g H₂O. — 0.1856 g Sbst.: 0.3234 g AgJ.
C₄J₆. Ber. C 5.93, H —, J 94.07. Gef. C 5.96, H 0.18, J 94.10.

Diacetylen-tetraiodid (II).

Zu luft-haltigem, ca. 50-proz. Diacetylen, das sich in einer Bunte-Bürette befand, wurde in Anteilen 4.3-proz. Jod-Chloroform-Lösung (ber.

⁵⁴⁾ vergl. Lespieau und Prévost, ferner F. Müller, a. a. O.

⁵⁵⁾ Biltz und Küppers, a. a. O.

für 4 Atome) eingesaugt⁵⁶⁾. Langsame Entfärbung beim Schütteln. Das Chloroform wurde mit Thiosulfat von überschüssigem Jod befreit, über Chlorcalcium getrocknet und hinterließ einen krystallisierten Rückstand. Lange, farblose Nadeln aus Petroläther (Sdp. 40–60°), die sich am Licht gelblich färben. Schmp. 58–59°, Ausbeute 75%. Die letzten Mutterlaugen enthalten ölige Nebenprodukte.

0.1607 g Sbst.: 0.0524 g CO₂, 0.0105 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.2873 g AgJ.
C₄H₂J₄. Ber. C 8.62, H 0.36, J 91.03. Gef. C 8.89, H 0.71, J 91.35.

Diacetylen-hexabromide (III).

a) Hochschmelzende Form⁵⁷⁾: Ihre Gewinnung aus dem Rohgas ist bei diesem beschrieben; wir erhielten sie mit gleichen Eigenschaften mit Brom-Chloroform auch aus Diacetylen, das aus seiner Kupferverbindung entwickelt war. Bei genügendem Brom-Überschuß sind uns dabei außer dem Isomeren (siehe unten) ölige Nebenprodukte, wie sie Lespieau und Prévost beschreiben, nie aufgefallen; Schmp. 183.5° (korr.). Den höheren Schmelzpunkt von 186.5° (korr.), den die französischen Forscher angeben, konnten wir auch aus Eisessig nicht erreichen. Die Analysen stimmten sehr gut auf die Formel C₄H₂Br₆⁵⁸⁾.

Abspaltung von Brom: In einem Rundkolben mit Gaszuleitungsrohr wurden 50 g verkupferter Zinkstaub und 200 ccm Aceton zum Sieden erhitzt. 10 g Bromid befanden sich, mit Glasperlen vermischt, in dem gläsernen, unten geschlossenen Einsatz eines aufgesetzten weiten Vorstoßes; ein in den Einsatz eingetauchter Trichter fing das aus dem Kühler kondensierte Aceton auf, so daß eine gesättigte Bromid-Lösung langsam über den Rand in den Kolben floß. Das auf diese Weise stetig entwickelte Gas wurde mit Stickstoff durch eine Waschflasche mit Wasser, 2 Waschflaschen mit Ilosvayscher Lösung und schließlich durch ein mit Brom-Chloroform gefülltes Zehnkugelrohr getrieben. Das Chloroform enthielt 2.2 g = 30% d. Th. eines kaum öligen Bromids, das mit wenig Petroläther gewaschen bei 116°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 118° schmolz. Durch Mischprobe identifiziert mit Butadien-tetrabromid⁵⁹⁾. Die Fällung der Kupfer-Lösung war im ersten Augenblick braunrot und wurde dann orange-gelb, schließlich gelb, deutlich uneinheitlich; in der zweiten Flasche war sie von vornherein citronengelb. Das bei ihrer Zersetzung mit 2-proz. Salzsäure entstehende Gas wurde in üblicher Weise durch Brom-Chloroform geleitet. Das so leicht zu isolierende Diacetylen-hexabromid wurde nicht gefunden, dagegen aus dem spontan krystallisierenden Rückstand neben ölig bleibenden Anteilen mit niedrigst siedendem Petroläther 2 g eines sehr leicht löslichen, in blendend weißen, langen, sehr weichen Nadeln krystallisierenden, ganz einheitlichen Bromids isoliert; Schmp. (scharf) 36–37°. Nach der Mischprobe nicht identisch mit dem niedrig schmelzenden Butadien-tetrabromid (Schmp. 38°). Für die analytischen Daten fehlt uns

⁵⁶⁾ Das Verfahren kann sicher leicht vereinfacht werden.

⁵⁷⁾ vergl. Noyes und Tucker, Lespieau und Prévost, Fritz G. Müller, a. a. O.

⁵⁸⁾ Die Angabe bei F. Müller (a. a. O., S. 831) über die Leichtlöslichkeit in Alkohol und Aceton muß auf einem Versehen beruhen.

⁵⁹⁾ Für die Überlassung einer größeren Menge Butadien-tetrabromid sind wir Hrn. Prof. Dr. Fritz Hofmann zu Dank verpflichtet.

trotz ihrer guten Übereinstimmung bei zahlreichen Präparaten vorerst die Deutung; sie ergaben 3.5% Sauerstoff. Das Molekulargewicht entspricht einem Tetrabromid der Vierkohlenstoffreihe; beide Bromide wurden auch bei Versuchen isoliert, bei denen die gebildeten Acetylene nicht gesondert abgefangen wurden, oder bei denen Alkohol statt Aceton zur Entbromung diente. Die Versuche werden fortgesetzt.

b) Niedrig schmelzende Form: Bei allen Versuchen, bei denen das Rohgas nicht mit siedendem Brom, sondern mit Brom in Chloroform absorbiert worden war, schied der Alkohol, der zur Isolierung des hochschmelzenden Hexabromids gedient hatte, beim starken Einengen ein Öl ab, das beim Erkalten erstarrte. Feine, unregelmäßig gekreuzte Nadeln aus Petroläther (Sdp. 60–80°); Schmp. 114°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

0.1479 g Subst.: 0.0495 g CO₂, 0.0067 g H₂O. — 0.1823 g Subst.: 0.3886 g AgBr.
C₄H₂Br₆. Ber. C 9.07, H 0.37, Br 90.55. Gef. C 9.13, H 0.50, Br 90.71.

Der Anteil des Bromids beträgt 10–20% seines hochschmelzenden Isomeren; in gleicher Menge und mit gleichen Eigenschaften entstand es auch stets bei der Bromierung von reinem Diacetylen. Im Vakuum destilliert das Bromid (3.4 g) nicht unzersetzt; die Erscheinungen sind die gleichen wie wir sie auch bei der Destillation der hochschmelzenden Form beobachteten⁶⁰). Es spaltete sich Brom ab, und bei 118–120° destillierte ein im Ansatz erstarrendes, etwas öliges Destillat, aus dem 1 g hochschmelzendes Hexabromid rein isoliert wurde (Schmp. 183.5° korr.; Mischprobe). Nach den Schmelzpunkten der Rohprodukte scheint ein Teil des ursprünglichen Bromids unverändert übergegangen zu sein. Das hochschmelzende Bromid ging im wesentlichen unverändert über (isoliert 3.15 g von 4.5 g von annähernd reinem Schmelzpunkt). Anwesenheit des Isomeren war angedeutet, aber nicht sicher nachzuweisen. Mit salpetriger Säure ist eine wechselseitige Umlagerung beider Bromide nicht gelungen.

Niedere Brom-Additionsprodukte des Diacetylen, die mit Brom weiter in das Hexabromid übergingen, sind nach vorläufigen Versuchen zu fassen, krystallisieren aber nicht. Ihre Darstellung ist erschwert, weil z. B. verd. Lösungen des Kohlenwasserstoffs in Chloroform Brom nur sehr träge, auch bei Zimmer-Temperatur, aufnehmen, und weil solche Versuche in zerstreutem Licht tagelang dauern, wenn man die Entfärbung kleiner Brom-Zugaben jeweils abwartet. Selbst unter diesen Bedingungen war Hexabromid in Spuren gebildet. Doch scheint zu ihm vom Tetrabromid aus unter diesen Bedingungen immerhin ein genügend großer Unterschied in der Aufnahme-Geschwindigkeit zu bestehen.

Diphenyl-diacetylen aus Phenyl-acetylen-kupfer und Kupferchlorid.

Die trockne Kupferverbindung aus 5 g Phenyl-acetylen⁶¹) wird mit 8.6 g krystallisiertem Kupferchlorid in 10 ccm Wasser 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt; dabei tritt nur schwach der Geruch nach Phenyl-acetylen auf; neben Kupferchlorür scheidet sich ein Öl ab,

⁶⁰) vergl. auch Noyes und Tucker, a. a. O.

⁶¹) vergl. A. 342, 223 (Anm.) [1905].

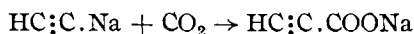
das in der Kälte rasch erstarrt. Man filtriert, wäscht mit verd. Ammoniak und nimmt den gebildeten Kohlenwasserstoff mit 75 ccm siedendem Methylalkohol auf. Er hinterbleibt beim Abdampfen farblos. Schmp. (des Rohproduktes) 85–87°; Ausbeute 4.4 g = 88% d. Th., also erheblich besser als bei der Oxydation mit Ferricyankalium. In der Kälte wirkt das Kupferchlorid wesentlich langsamer ein, selbst wenn das Acetylid öfters verrieben wird; nach 4 Tagen war etwa die Hälfte umgesetzt.

264. Fritz Straus und Walter Voss¹⁾: Über Propiolsäure und Propiolsäure-anhydrid.

[Aus d. Chem. Institut d. Handels-Hochschule Berlin u. d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1926.)

In der voranstehenden Arbeit²⁾ sind die Gründe entwickelt, die uns veranlaßten, nach einer ergiebigen Quelle für Propiolsäure zu suchen. Die übliche Methode³⁾, die von der Bernsteinsäure bzw. Fumarsäure ausgeht, krankt, selbst wenn diese Säuren in genügender Menge zur Verfügung stehen, vor allem daran, daß sie schon theoretisch fast die Hälfte des Moleküls opfern muß. Das Gegebene war das Zurückgehen auf das Acetylen selbst. Die Säure entsteht aus seiner Mono-magnesium-Verbindung mit Kohlendioxyd; deren Bildung beansprucht aber nach Versuchen von Salkind und Rosenfeld⁴⁾ sehr lange Zeit. Sie läßt sich zwar durch feinere Zerteilung des Gases auf etwa die Hälfte herabdrücken⁵⁾, die ungünstige Ausnützung des Acetylens und andere, mit der Methode untrennbar verbundene Begleitumstände nehmen ihr aber für den beabsichtigten Zweck den praktischen Wert. Vor längerer Zeit hat nun Skosarewski⁶⁾ Acetylen-natrium mit flüssiger Kohlensäure in Reaktion gebracht. Seine Absichten waren keine präparativen, sondern analytische; es galt ihm nur zu beweisen, daß das Natriumsalz nach der Formel $\text{H.C}:\text{C.Na}$ und nicht C_2Na_2 , C_2H_2 zusammengesetzt ist, und er erreichte dies durch die Feststellung, daß bei der Umsetzung mit Kohlendioxyd keine Acetylen-dicarbonensäure und über 50% Propiolsäure entstanden:



Seine Ansätze sind demnach auch nur mit sehr kleinen Mengen erfolgt. Die Reaktion brauchte Monate zu ihrer Vollendung, und das Reaktionsgefäß ist die Einschmelzröhre gewesen. Diese Beobachtung ist mit Erfolg zu einer brauchbaren Darstellungsmethode ausgebaut worden, allerdings erst nach Überwindung sehr erheblicher Schwierigkeiten, die uns oft am Erfolg zweifeln ließen.

Die erste Enttäuschung bereitete uns die Reaktion selbst; wir hatten damit gerechnet, eine Reaktions-Trägheit überwinden zu müssen, und fanden statt dessen, in direktem Widerspruch mit ausdrücklichen Angaben Skosa-

¹⁾ vergl. die Dissertation von Walter Voss, Breslau 1925.

²⁾ siehe dieses Heft, S. 1664 ff.

³⁾ v. Baeyer, B. 18, 677, 2269 [1885]. ⁴⁾ B. 57, 1690 [1924].

⁵⁾ Nach Versuchen von Hrn. K. Ilming im hiesigen Institut.

⁶⁾ Ж. 36, II 863; C. 1904, II 1025.