

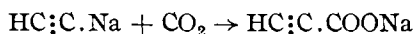
das in der Kälte rasch erstarrt. Man filtriert, wäscht mit verd. Ammoniak und nimmt den gebildeten Kohlenwasserstoff mit 75 ccm siedendem Methylalkohol auf. Er hinterbleibt beim Abdampfen farblos. Schmp. (des Rohproduktes) 85–87°; Ausbeute 4.4 g = 88% d. Th., also erheblich besser als bei der Oxydation 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 Voss<sup>1)</sup>: 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 Arbeit<sup>2)</sup> sind die Gründe entwickelt, die uns veranlaßten, nach einer ergiebigen Quelle für Propiolsäure zu suchen. Die übliche Methode<sup>3)</sup>, 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 Rosenfeld<sup>4)</sup> sehr lange Zeit. Sie läßt sich zwar durch feinere Zerteilung des Gases auf etwa die Hälfte herabdrücken<sup>5)</sup>, 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 Skosarewski<sup>6)</sup> 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  $\text{C}_2\text{Na}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  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-

<sup>1)</sup> vergl. die Dissertation von Walter Voss, Breslau 1925.

<sup>2)</sup> siehe dieses Heft, S. 1664 ff.

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

<sup>5)</sup> Nach Versuchen von Hrn. K. Ilming im hiesigen Institut.

<sup>6)</sup> Ж. 36, II 863; C. 1904, II 1025.

rewskis, daß das Salz nicht nur mit gasförmigem Kohlendioxyd bei höherem Druck unter starker Temperatur-Erhöhung verkohlt<sup>7)</sup>, sondern sich schon im Kohlendioxyd-Strom und sogar bei stark vermindertem Partialdruck rasch entzündet, unter organischen Lösungsmitteln aber nicht reagiert. Über diesen toten Punkt hat uns erst die Beobachtung hinweggebracht, daß diese energische Reaktion durch beigemengtes Natriumhydroxyd ausgelöst wird, dessen Bildung bei der Darstellung und Zerkleinerung größerer Mengen der Acetylen-Verbindung schwer ganz zu vermeiden ist. Es reagiert zunächst mit dem Kohlendioxyd und bewirkt entweder rein thermisch durch die Reaktionswärme, oder, wie wir vermuten, durch eine Art Initialwirkung, die Zersetzung des Acetylid. Es läßt sich sehr hübsch beobachten, wie beim Überleiten von Kohlendioxyd sich die Entzündung von kleinen, absichtlich aufgelegten Partikelchen Alkalihydroxyd aus, dem übrigen Salz mitteilt; Natriummetall und Natriumamid sind wirkungslos. Verdünnt man aber das Acetylid vorher genügend mit Sand, so läßt sich das Natriumhydroxyd bei Atmosphärendruck gefahrlos absättigen (unter Überdruck tritt auch dann noch Entzündung ein) und anschließend nun die Umsetzung des Acetylid mit unter seinem Sättigungsdruck stehenden Kohlendioxyd durchführen. Über die Apparatur findet sich Näheres im Versuchsteil<sup>8)</sup>. Skosarewski, der bei seinen Versuchen das Acetylid bei der Temperatur der flüssigen Luft zunächst mit fester Kohlensäure zusammenbrachte, hat die gefährliche Klippe jedenfalls unbewußt durch die tiefe Temperatur zum Teil vermieden. Die von ihm erwähnten häufigen Explosionen seiner Röhren sind aber wahrscheinlich auf diese Ursache zurückzuführen.

Damit waren wir Herr über die Reaktion geworden und haben nach ihr schon einige Kilogramm der Säure dargestellt<sup>9)</sup>. Die Umsetzung des Acetylid erfolgt langsam; 80 % der theoretischen Ausbeute haben wir nach drei Wochen erhalten, die höchste beobachtete, 93 %, bei einem Versuch gewonnen, der erst nach 7 Wochen aufgearbeitet wurde. Die abblasenden Gase enthalten freies Acetylen; es entsteht durch Einwirkung des gebildeten Bicarbonats auf Acetylen-natrium, teilweise aber auch durch einen geringfügigen Übergang von Mono- in Di-natrium-acetylen, bei dem ebenfalls Acetylen frei wird, und der nach der Angabe der Literatur<sup>10)</sup> schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur einsetzt, wie sie zweifellos durch die Reaktionswärme stellenweise erreicht wird. Im Zusammenhang damit stehen geringe Mengen von Acetylen-dicarbonensäure, die wir als einziges Nebenprodukt aus dem Destillations-Rückstand unserer Säure isolieren konnten und die durch Umsetzung der Dinatrium-Verbindung entsteht. Die Angabe von Skosarewski,

<sup>7)</sup> Die Restgase enthalten, neben Kohlendioxyd und Acetylen, auch Kohlenoxyd; siehe dazu auch Frank und Caro, D. R. P. 112416.

<sup>8)</sup> Die Überwindung der besonders anfänglich hierbei auftauchenden Schwierigkeiten ist uns wesentlich erleichtert worden durch die liebenswürdige Unterstützung, die uns Hr. Dr. F. Auerbach von der A.-G. für Kohlensäure-Industrie in Berlin-Oberschöneweide gewährt hat und für die wir auch hier aufrichtig danken möchten. Eben solchen Dank schulden wir Hrn. Generaldirektor Dr. h. c. Brennecke, durch dessen liebenswürdige Vermittlung das endgültig von uns benutzte Reaktionsgefäß in den Werkstätten der seiner Leitung unterstehenden Oberschles. Eisenbahnbedarfs-A.-G. angefertigt wurde.

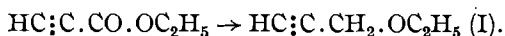
<sup>9)</sup> Das Verfahren ist durch D. R. P. 411107 geschützt.

<sup>10)</sup> Matignon, C. r. 124, 777 [1897].

daß diese mit Kohlendioxyd nicht zu reagieren vermag, ist in dieser strikten Form nicht richtig. Das Dinatrium-acetylen setzt sich nur, wie wir uns durch besondere Versuche in der gleichen Apparatur überzeugten, unverhältnismäßig langsamer um und ist zu einer ergiebigen Darstellung der Dicarbonsäure nicht zu brauchen.

Wir fanden unsere Propiolsäure auch bei viele Monate langem Aufbewahren vollkommen haltbar, höchstens dann schwach gelblich gefärbt, aber praktisch ohne Rückstand wieder destillierbar. Polymerisation zu Trimesinsäure ist nicht beobachtet worden, auch nicht, wenn wir die Säure unter mannigfach abgeänderten Bedingungen absichtlich zu diesem Zwecke quälten. Sie wurde z. B. über hoch aktiver Kohle<sup>11)</sup> und über Platinmohr viele Stunden, unverdünnt und in Wasser oder Äther gelöst, gekocht oder blieb über diesen oberflächen-aktiven Substanzen im Licht stehen und wurde stets unverändert wiedergewonnen. Systematische Belichtungsversuche sollen mit Rücksicht auf die v. Baeyersche Angabe<sup>12)</sup>, daß sehr lange belichtete Propiolsäure geringe Mengen Trimesinsäure ausgeschieden hat, noch angestellt werden. Keinesfalls kann durch ihren Ausgang der Gegensatz abgeschwächt werden, der zu dem Verhalten der so leicht polymerisierten Acrylsäure besteht und der zwischen dem haltbaren Phenyl-acetylen und Styrol sich wiederfindet. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Diacetylen und Butadien, bei der Diacetylen-dicarbonsäure und der beständigen Muconsäure und schließlich auch bei Acetylen und Äthylen selbst, bei denen durchweg den Acetylenen größere Neigung zur Polymerisation zuzusprechen ist. Es treten also hier eigenartige Widersprüche in dem Verhalten korrespondierender Acetylen- und Äthylen-Derivate zutage, auf die unseres Wissens im Zusammenhang noch nicht aufmerksam gemacht wurde und mit denen eine Theorie der Acetylen-Bindung sich noch auseinanderzusetzen haben wird.

Aus den gleichen Erwägungen schien es wünschenswert, die Angabe<sup>13)</sup> nachzuprüfen und in ihrer experimentellen Bedingtheit besser festzulegen, wonach Propiolsäure-äthylester von Zink und Salzsäure zu Propargyl-äthyläther<sup>14)</sup> reduziert wird:



Dies bedeutet, daß die für die Äthylen-Bindung so charakteristische Konjugierung mit dem Carbonyl, welche die Wasserstoff-Affinität beider Gruppen umzukehren scheint, für die Acetylen-Bindung nicht unbedingt gilt, daß hier sogar das Carbonyl ungewöhnlich leicht reduziert wird. Wir konnten die Reaktion nicht wieder erhalten<sup>15)</sup>, trotzdem viel Zeit und Material geopfert wurde und der Äther bei seinem charakteristischen Geruch auch in Spuren nicht leicht übersehen werden kann; statt seiner entstanden Gemenge von Acrylsäure- und Propionsäure-ester, neben chlor-haltigen Produkten, also die normalen Hydrierungsprodukte vom Standpunkt der Äthylen-Chemie. Die experimentellen Bedingungen sind von Baeyer nicht sehr genau

<sup>11)</sup> Das Präparat war unter dem Gesichtspunkte ausgesucht, daß es für die Polymerisation des Acetylen nach Zelinsky, B. 57, 264 [1924], gut wirksam war; wir verdanken es der Freundlichkeit von Prof. Dr. Ruff.

<sup>12)</sup> B. 19, 2185 [1886].

<sup>13)</sup> B. 18, 2271 [1885].

<sup>14)</sup> Eine etwas vereinfachte Darstellung des Äthers findet sich in der Dissertation von W. Voss.

<sup>15)</sup> Auch nicht mit verkupferstem Zinkstaub oder amalgamiertem Zink.

fixiert<sup>16)</sup>. Wo wir aber sonst Angaben in seinen Acetylen-Arbeiten nachzuprüfen hatten, konnten wir ihre Exaktheit nur bewundern, so daß wir vorerst nicht die Tatsache anzweifeln, sondern eine damals zufällig und unbewußt eingehaltene Bedingung verantwortlich machen möchten. Für die Feststellung eines grundlegenden Unterschiedes zwischen beiden Atom-Kombinationen würde eine derartige Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen aber schon genügen, um ihre Bedeutung stark abzuschwächen.

Bei der Darstellung des benötigten Äthylesters sind wir auf eine jener merkwürdigen, schwer verständlichen Reaktionen gestoßen, die gelegentlich beim Zusammentreffen von Acetylen-Verbindungen mit Kupfersalzen beobachtet werden<sup>17)</sup>. Als die Säure, um eine möglichst quantitative Veresterung zu erzwingen, in Alkohol mit wasser-freiem Kupfersulfat gekocht wurde<sup>18)</sup>, setzte jedesmal ein unregelmäßig verlaufender Zerfall ein, der zu Kohlendioxyd, freiem Acetylen, Acetylen-kupfer und  $\beta, \beta$ -Diäthoxy-propionsäureester,  $(C_2H_5O)_2 CH.CH_2.CO.O C_2H_5$  (II), in wechselndem Verhältnis führte und daher nur schlecht in eine Formel zu fassen ist. Auffallend ist diese Alkohol-Addition an die Acetylen-Bindung deshalb, weil sie weder bei der gleichen Behandlung des Esters, noch bei der Veresterung der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure festzustellen war. Die dadurch angeregte Untersuchung der Verbindungen der Propiolsäure mit 1- und 2-wertigem Kupfer hat bereits zu recht merkwürdigen Ergebnissen geführt<sup>19)</sup>, über die voraussichtlich bald berichtet werden kann. Aufzuklären ist hier auch noch der bisher übersehene Unterschied zwischen dem soda-löslichen, mit Essigsäure wieder fällbaren Kupfer-acetylid der Säure, offenbar der Formulierung  $Cu.C:C.COOH$  entsprechend, und der alkali-unlöslichen Form einer solchen Kupferverbindung, die v. Baeyer als Zwischenprodukt auf dem Wege zur Diacetylen-dicarbonensäure diente<sup>20)</sup>.

Die Propiolsäure zeigt bei der pharmakologischen Prüfung sehr eigentümliche toxikologische Wirkungen; wir verdanken die folgenden Angaben Hrn. Geheimrat Pohl, der darüber an anderer Stelle noch ausführlicher berichten wird: „Das propargylsaure Natrium entfaltete am Warmblüter eine doppelte Wirkung: 1. nach großen Dosen, z. B. 1 g, subcutan innerhalb 1½ Std., bei einem 2-kg-Tier zentrale Lähmungsphänomene, Ataxie der Bewegungen, Schleifen der Hinterbeine, Temperatursturz, Tod; 2. nach kleineren Dosen, etwa 0.35 g, intravenös am Kaninchen, tritt eine hämorrhagische Nierenentzündung (Albuminurie, Cylindrurie), die in einigen Tagen tödlich endigt, ein. Die Propiolsäure tritt partiell unverändert in den Harn über; ein Übergang in Oxalsäure findet nicht statt“. Acrylsäure, bei der allerdings mit einem Übergang in unlösliche Polymere zu rechnen ist, falls sie im Körper in Freiheit gesetzt wird, ist wirkungslos.

Aus dieser Feststellung hat sich der Wunsch ergeben, über eine Auswahl von Verbindungen zu verfügen, die den Rest der Propiolsäure an Sauerstoff

<sup>16)</sup> Leider konnten wir auch von Prof. Homolka, dem damaligen Mitarbeiter v. Baeyers, mit dem wir noch in Verbindung treten konnten, keine näheren Angaben mehr erhalten.

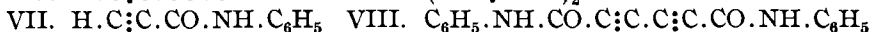
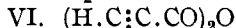
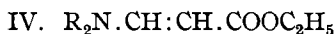
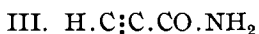
<sup>17)</sup> vergl. z. B. A. 342, 193ff. [1905].

<sup>18)</sup> Bogojawlensky und Narbutt, B. 38, 3344 [1905].

<sup>19)</sup> Unter anderem zu einer neuen Bildungsweise für Diacetylen. Mit diesen Untersuchungen ist Hr. Schwemer im hiesigen Institut zurzeit beschäftigt.

<sup>20)</sup> B. 18, 677 [1885].

oder Stickstoff gebunden enthalten. Das Amid der Säure (III) ist schon von Moureu<sup>21)</sup>, dessen Angaben wir bestätigen konnten, aus dem Methylester mit wäßrigem Ammoniak erhalten worden; der Äthylester reagiert nicht, lagert aber andere Amine, wie Diäthylamin und Piperidin, auch Anilin<sup>22)</sup>, an die Kohlenstoffbindung an zu Abkömmlingen der  $\beta$ -Amino-acrylsäure (IV). Das Anilin-Derivat hat bereits Pechmann als Umsetzungsprodukt des Oxymethylen-essigesters in Händen gehabt; isomere Formen, die wir bei ihm feststellten, sind im Versuchsteil näher beschrieben.



Um Freiheit im Acylieren mit Propiolsäure zu erlangen, mußte daher auf das Chlorid (V) oder Anhydrid (VI) der Säure zurückgegriffen werden, die beide noch unbekannt waren. Die Darstellung des Chlorids ist uns nicht gelungen. Die für den Zweck zur Verfügung stehenden Methoden überschritten durchaus nicht das Maß dessen, was man der Säure zumuten kann. Aber selbst, wenn Mengenverhältnisse und Bedingungen ganz extrem günstig gewählt werden, entsteht immer nur das Anhydrid neben unangegriffenem Material an freier Säure oder deren Salz. Wir vermögen dafür keine andere Erklärung zu finden, als daß das Chlorid überaus reaktionsfähig ist und sich rascher weiter umsetzt, als die zu seiner Darstellung benötigten anorganischen Säurechloride. Propiolsäure-anhydrid läßt sich dagegen aus dem reinen Natriumsalz darstellen, experimentell nur dadurch schwierig, weil sein Siedepunkt mit dem der Säure praktisch zusammenfällt, man also Wasserspuren, die irgendwo bei den Operationen mit aufgenommen wurden, nie mehr los wird. Es ist eine stark lichtbrechende, destillierbare, widerwärtig und stechend riechende Flüssigkeit von begrenzter Haltbarkeit, die beim Berühren mit einer Flamme unter Ruß-Abscheidung lebhaft abbrennt, sogar verpufft, bei der Destillation aber nur dann Neigung zu explosions-artiger Zersetzung zeigt, wenn sie gewisse Verunreinigungen enthält. Die Umsetzungen des Anhydrids, z. B. mit Ammoniak, Anilin, Phenetidin, verlaufen ganz normal. Die schön krystallisierten Anilide (VII) haben bei ihrer pharmakologischen Untersuchung aber enttäuscht und keine über die allgemeine Klassenwirkung hinausgehenden besonderen Effekte des Propiolsäure-Restes erkennen lassen. Auf einen solchen sind wir erst wieder beim Dianilid der Di-acetylen-dicarbonensäure (VIII) gestoßen; wenigstens mußten wir recht unangenehme und langwierige eitrige Entzündungen, besonders des Zahnfleisches, die bei verschiedenen Personen auftraten, die mit der Verbindung in Berührung kamen, vorerst auf ihr Schuldkonto setzen und haben ihre Bearbeitung eine Zeit lang unterbrochen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Propiolsäure.

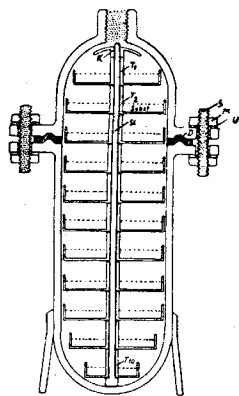
Zur Darstellung des Acetylen-natriums befolgten wir im wesentlichen die Vorschrift von Heß und Munderloh<sup>23)</sup>, zogen als Reaktionsgefäß jedoch zylindrische

<sup>21)</sup> C. r. 151, 946 [1910].

<sup>22)</sup> Homologe der Propiolsäure vermögen Anilin nicht zu addieren; vergl. Moureu, a. a. O.; ob der Methylester auch mit diesen Aminen unter Amid-Bildung reagiert, ist nicht untersucht worden.

<sup>23)</sup> B. 51, 377 [1918].

Glasröhren ( $400 \times 46$  mm) von 2 mm Wandstärke vor, da sie ein besseres Verfolgen der Umsetzung ermöglichen, auch wiederholt benutzt werden können. Vorsicht ist, wegen der starken Erwärmung<sup>24)</sup>, beim Einleiten des Acetylen nötig. Ein Kriechen des gelösten Natriums am oberen Teil des Einleitungsrohres aus der Lösung, ist hierbei kaum ganz zu vermeiden; deshalb die obersten Teile des Acetylids, soweit sie mit Natriummantel verunreinigt sind, zunächst sorgfältig abtrennen. Der Gehalt des verwendeten Acetylids wurde durch direkte Ermittlung des entwickelten Acetylen im Bunsenschen Apparat zur Kohlensäure-Bestimmung kontrolliert und schwankte zwischen 84 und 89 %. Die titrimetrische Bestimmung des Alkaligehaltes ist natürlich wegen der unsicheren Natur der anorganischen Beimengungen ungenauer, stimmt aber annähernd damit überein.



Für die Umsetzung mit Kohlendioxyd diene zuletzt das nebenstehend abgebildete Gefäß ( $\frac{1}{20}$  natürl. Größe), im wesentlichen, auch im Material, eine Bombe für verdichtete Gase mit aufschraubbarem Helmteil, innen bakelittiert. Dichtung mit Blei, Zahl der Schrauben: 10. Das übliche Ventil ist in der Zeichnung weggelassen. Die Substanz wird auf einer Anzahl flacher Teller T aus Eisenblech ausgebreitet, die auf einem locker eingesetzten Eisenstab (St), oben mit Schutzglocke K gegen das einströmende Gas versehen, aufgezogen sind. Für kleinere Versuche sind auch die üblichen Bomben zu 2 l Inhalt verwendbar, die natürlich nur durch die Ventilöffnung, die deshalb etwas auszdrehen ist, zu füllen und zu entleeren sind, und bei denen daher das Ventil durch eine Gegenmutter leicht abschraubbar gestaltet sein muß. Sie bieten den Nachteil, daß die Salzmasse durch den Druck am Boden zusammengepreßt wird; das hindert nicht die Umsetzung; bei der Temperatur-Empfindlichkeit des propiolsäuren Natriums (siehe später) können aber beim Zerkleinern für die Entleerung unangenehme Entflammungen eintreten.

Das fein gepulverte Acetylen-natrium wird vor dem Einfüllen am besten durch Schütteln in einer geräumigen Pulverflasche mit dem 10-fachen Gewicht feinen trocknen Seesands vermischt. Das verschraubte Gefäß wird evakuiert, durch ein mit Überwurfmutter versehenes Kupferrohr an eine Kohlensäure-Bombe angeschlossen und mit Gas unter einer Atmosphäre Druck gefüllt. Nach 24 Stdn. öffnet man beide Ventile und läßt unter dem vollen Druck der flüssigen Kohlensäure 20 Tage stehen. Der stark wechselnde Acetylen-Gehalt der beim Öffnen des Reaktionsgefäßes abblasenden Gase ist nicht quantitativ bestimmt worden. Das Salzgemisch muß vorsichtig in kleinen Anteilen in 1–2 l Wasser eingetragen werden, da gelegentlich einzelne Anteile sich dabei entzünden können, wenn sie eingeschlossene Partikelchen von Natriummetall enthalten. Man filtriert von dem Sand, wäscht gut aus, übersäuert mit Schwefelsäure, wobei die dunkelrotgelbe Farbe nach gelb umschlägt und erschöpft nach dem Sättigen mit Natriumsulfat mit alkoholfreiem<sup>25)</sup> Äther, der über Natriumsulfat gut zu trocknen ist. Nach 20-maligem Ausäthern bleibt die Kupfer-Reaktion aus. Man destilliert die Säure aus einem Claisen-Kolben im Vakuum; war sie gut getrocknet, so erhält man, nach nur wenigen Tropfen Vorlauf zwischen  $40-52^{\circ}$ , unmittelbar reine Säure.

<sup>24)</sup> Deshalb hat sich auch ein Kühlbad aus Petroläther, der durch in einer Kupferspirale verdampfende flüssige Luft kühl gehalten war, wegen der geringen Verdampfungswärme der flüss. Luft nicht bewährt.

<sup>25)</sup> Mit gewöhnlichem alkohol-haltigem Äther tritt stets zum Teil Veresterung ein; der Ester ist durch Destillation schwer abzutrennen.

Sdp.<sub>18</sub> 52°. Große, spießige Nadeln in Eis; Schmp. + 9° (Thermometer in der Schmelze).

Die Ausbeute wurde durch Titration eines aliquoten Teiles der ätherischen Lösung bestimmt. Ihre Abhängigkeit von der Versuchsdauer gibt die folgende Zusammenstellung; die letzte Spalte ist insofern abgerundet, als das verwendete Acetylen-natrium als 100-

C <sub>2</sub> HNa g	Zeit Tage	Ausbeute	
		g	% d. Th.
45	8	24	37
44	14	27	47
235	18	186	54
64	20	76	80
230	40	275	82
196	48	266	93

proz., dafür die mittirierte Dicarbonsäure als Propiolsäure in Rechnung gesetzt ist.

Der Destillations - Rückstand schwankt zwischen 5-15% der titrierten Säure, ist fest, mehr oder weniger gelbbraun gefärbt und besteht aus Acetylendicarbonsäure. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, dann aus Äther-Petroläther: 176° unter Zersetzung (wasserfrei).

0.1546 g Sbst.: 0.2372 g CO<sub>2</sub>, 0.0265 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 42.10, H 1.75. Gef. C 41.84, H 1.92.

Reines propiolsaures Natrium erhält man in silberweißen, glänzenden Schuppen, wenn man eine 5-proz. Äthylat-Lösung mit der berechneten Menge Säure, gelöst in dem 10-fachen Volum absol. Äthers, unter Kühlung versetzt<sup>26)</sup>.

0.2182 g Sbst.: 0.1886 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>HO<sub>2</sub>Na. Ber. Na 25.00. Gef. Na 25.02.

Das Salz färbt sich sehr rasch rosa, die Veränderung geht aber von der Oberfläche aus und ist keine sehr tiefgreifende, da die gefärbte Oberfläche die tieferliegenden Teile schützt; aus einem 2 Monate dem Licht ausgesetzten Präparat von der Farbe des frisch reduzierten Kupfers wurden 96% an destillierter Säure zurückgewonnen; der Verlust fällt also in die Versuchsfehler. Bei 105° verpufft das Salz unter Flammenbildung und hinterläßt einen grauen, voluminösen Rückstand. Vorsicht beim Einschmelzen von Präparaten, da die beim Abkühlen durch die Luftströmung an noch heiße Glasteile hochgerissenen Stäubchen gefährliche Explosionen auslösen!

Freie Propiolsäure gibt mit Kupferlösung nach Illosvay<sup>27)</sup> eine flockige, hellgelbe Kupferverbindung, die leicht unter Kohlensäure-Verlust in Acetylen-kupfer übergeht. Sie ist, frisch gefällt, farblos löslich in 10-proz. Natronlauge und 20-proz. Ammoniak, nicht in Soda und wird von Essigsäure bei einiger Vorsicht (Innenkühlung!) unverändert wieder ausgefällt. Etwas zersetzte Präparate geben rote, kolloidale Lösungen. Die wäßrige Lösung des propiolsauren Natriums bleibt mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung klar; erst Essigsäure-Zusatz (Kühlung) ruft eine gelbe, alkalilösliche Fällung hervor.

Auch die Silberverbindungen der Säure bieten komplizierte Verhältnisse und müssen eingehender untersucht werden. Neben einer in schönen, flachen Nadeln kristallisierenden schneeweißen Form, die aus schwach ammoniak-haltiger Lösung fällt und beim Erwärmen über eine gelbe lösliche Zwischenstufe sehr charakteristisch in Acetylen-silber übergeht, selber aber noch in Ammoniak und verd. Natronlauge löslich ist, beobachteten wir eine zweite Verbindung, die man aus schwach saurer Lösung erhält; sie ist mehr gelblich gefärbt und zeigt diese Löslichkeit nicht mehr, geht aber ebenfalls erst beim Erwärmen unter Kohlendioxyd-Abgabe in Acetylen-silber über und gehört demnach ebenfalls noch der Säure an.

<sup>26)</sup> Die Methode hat sich auch in anderen Fällen zur Darstellung reiner wasserfreier Natriumsalze empfindlicher Säuren sehr gut bewährt, z. B. für Acrylsäure und Tetrolsäure.

<sup>27)</sup> B. 32, 2697 [1899].

## Dinatrium-acetylen und Kohlendioxyd.

Das benötigte Natriumcarbid wurde aus Acetylen-natrium (86.3-proz.) durch 7-stdg. Erhitzen auf 220° im Wasserstoff-Strom als lockeres, ockergelbes Pulver erhalten<sup>28)</sup>. Abgespaltenes Acetylen aus dem Gewichtsverlust: 8.88 g statt ber. 8.9 g; Gehalt 85.34%. Die Umwandlung war demnach glatt erfolgt; es reagierte heftig unter Erglühen und Kohle-Abscheidung mit Wasser und verhält sich gegen Kohlendioxyd wie Acetylen-natrium.

27 g wurden mit der 15-fachen Menge Sand vermischt und wie beschrieben, 3 Wochen mit Kohlendioxyd umgesetzt. Aufarbeitung, wie für Propiolsäure angegeben. Gebildete Dicarbonsäure: 4.2 g = 10% d. Th. (titriert); die isolierte Säure enthielt etwas Propiolsäure und war wegen einer geringen öligen Verunreinigung nicht leicht zu reinigen. Schmelzpunkt schließlich 170° unter Zersetzung.

 $\beta, \beta$ -Diäthoxy-propionsäure-äthylester (II).

10 g Propiolsäure werden mit 30 g absol. Alkohol und 10 g entwässertem Kupfersulfat unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 10 Min. setzt eine lebhafte Gas-Entwicklung ein (Kohlendioxyd und Acetylen), und die Lösung scheidet reichlich Acetylen-kupfer ab. Man verdünnt mit Äther, saugt ab, entsäuert mit eiskalter Soda-Lösung und isoliert in üblicher Weise. Nach geringem Vorlauf (Äther und etwas Propiolsäure-ester) geht der Diäthoxy-ester (3.8 g) bei 92—95° im Vakuum über; Spd.<sub>22</sub> 93°. Der Geruch ähnelt dem des Acetessigesters. Die Ausbeute schwankt stark und erscheint von unkontrollierbaren Bedingungen abhängig.

0.1716 g Stbst.: 0.3591 g CO<sub>2</sub>, 0.1469 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.80, H 9.85. Gef. C 57.07, H 9.57.

Zum direkten Vergleich wurde der noch unbekannteste Ester aus  $\beta, \beta$ -diäthoxy-propionsäurem Kalium nach der für den Methylester vorhandenen Vorschrift dargestellt<sup>29)</sup>. Sdp.<sub>24</sub> 95°. Der Geruch war identisch. Für die Feststellung anderer physikalischer Konstanten reichte die Menge des Vergleichspräparates nicht aus.

0.1317 g Stbst.: 0.2733 g CO<sub>2</sub>, 0.1134 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 56.60, H 9.63.

Der  $\alpha, \alpha$ -Diäthoxy-propionsäure-ester<sup>30)</sup> riecht ganz abweichend.

## Propiolsäure-anhydrid (VI).

20 g frisch dargestelltes und fein gepulvertes, scharf getrocknetes propiolsäures Natrium unter 50 ccm absol. Äther werden unter Wasserkühlung mit 10 g frisch destilliertem, salzsäure-freiem Thionylchlorid in 50 ccm Äther auf einmal versetzt. Der Äther kommt rasch zum Sieden. Nach 2-stdg. Stehen wird noch 1/2 Stde. schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Man saugt in einer geeigneten geschlossenen Apparatur ab, wäscht ebenso nach und destilliert den Äther unter vermindertem Druck ab; den Rückstand destilliert man im Vakuum. Sdp.<sub>16</sub> 56°;  $d_4^{21}$  1.1432;  $n_D^{23.4}$  1.4358. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

0.1870 g Stbst.: 0.4053 g CO<sub>2</sub>, 0.0327 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 59.50, H 1.65. Gef. C 59.13, H 1.95.

M.-R. (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>''O'<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. M.-R. 27.495. Gef. M.-R. 27.956. E.-M. 0.461.

0.1854 g verbrauchten an  $n/_{10}$ -KOH: 30.25 ccm statt ber. 30.39. Gehalt an Anhydrid 99.53%.

<sup>28)</sup> vergl. Matignon, a. a. O.

<sup>29)</sup> Wohl und Emmerich, B. **33**, 2763 [1900].

<sup>30)</sup> Claisen, B. **31**, 1012 [1898].



Die Verbrennung (aus den üblichen Glaskügelchen) verlangt große Sorgfalt und dauert wegen der Abscheidung schwer verbrennlicher Teilchen sehr lange. Die optischen Konstanten sind wegen der leichten Wasser-Anziehung über die dritte Dezimale kaum sicher. Zur Titration, die die rascheste und sicherste Reinheits-Kontrolle der Präparate ermöglicht, wurde das Anhydrid mit überschüssiger  $n_{10}$ -Lauge zersetzt.

Das Anhydrid wird von Wasser in wenigen Minuten gelöst, zeigt aber unter  $n_{10}$ -Lauge eine sehr eigentümliche Oberflächen-Gestaltung zu runden Tropfen, die erst innerhalb einiger Stunden sich lösen. Es verändert sich, selbst im Dunkeln, schon nach wenigen Stunden. Wurde zur Darstellung ein mehrere Tage altes Natriumsalz verwendet, oder war das Thionylchlorid nicht rein, so trat bei der Destillation des Rohprodukts regelmäßig unter Aufglühen Zersetzung zu einer porigen, kohligen, sehr festen Masse und einem Öl von eigentümlich widerwärtigem und penetrantem Geruch ein.

Überführung in Propiolsäure-amid (III): Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die verdünnte ätherische Lösung des Anhydrids. Das wasser-freie Ammoniumsalz der Säure scheidet sich in weißen Nadeln ab, die bei  $135^{\circ}$  unter Zerfall in Ammoniak, Kohlendioxyd und Acetylen schmelzen (ab  $130^{\circ}$  Gelbfärbung).

0.1319 g Sbst.: 18.5 ccm N ( $19^{\circ}$ , 751 mm). —  $C_3H_5O_2N$ . Ber. N 16.10. Gef. N 16.16.

Aus der vorsichtig im Vakuum stark konzentrierten ätherischen Mutterlauge krystallisierte das Amid in weißen, sternförmig angeordneten Nadelchen; Schmp.  $60.5-61^{\circ}$  (Moureu<sup>21</sup>):  $61^{\circ}$ .

Propiolsäure-anilid (VII): Gibt man zu 5.5 g Anhydrid in 50 ccm Äther die ätherische Lösung von 9 g Anilin unter Kühlung vorsichtig zu, so fällt unter lebhafter Reaktion zunächst das Anilin-Salz als gelbliches Öl, das nach längerem Stehen zu großen, derben Krystallen erstarrt. Weiße, prismatische Kryställchen aus Alkohol (längeres Erwärmen vermeiden), die über Chlorcalcium  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser zurückhalten. Schmp.  $71-72^{\circ}$  unter Zersetzung in Anilin, Kohlendioxyd und Acetylen.

0.1337 g Sbst.: 0.3063 g  $CO_2$ , 0.0691 g  $H_2O$ . — 0.1124 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 752 mm).

$C_9H_9O_2N + \frac{1}{2} H_2O$ . Ber. C 62.73, H 5.85, N 8.14. Gef. C 62.50, H 5.78, N 8.41.

Die ätherische, von überschüssigem Anilin befreite und getrocknete Mutterlauge des Salzes hinterläßt das Anilid als gelbliches, bald erstarrendes Öl. Man befeuchtet mit Alkohol, bringt mit kochendem Wasser zur Lösung, kocht mit Tierkohle auf und kühlt vorsichtig ab, da das Anilid ähnlich wie Acetanilid zu ölicher Abscheidung neigt. Lange, farblose Nadeln, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Schmp.  $86-87^{\circ}$  unter Gelbfärbung. Die Kupferverbindung ist gelb.

0.1390 g Sbst.: 0.3795 g  $CO_2$ , 0.0589 g  $H_2O$ . — 0.1087 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $18^{\circ}$ , 760 mm).

$C_9H_7ON$ . Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.66. Gef. C 74.48, H 4.74, N 9.82.

Propiolsäure-*p*-phenetidid: Darstellung und Erscheinung genau wie beim Anilid. Das Phenetidinsalz der Säure krystallisiert aus Alkohol wasser-frei. Schmp.  $117^{\circ}$  (unt. Zers.).

0.1285 g Sbst.: 0.3007 g  $CO_2$ , 0.0736 g  $H_2O$ . — 0.1238 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $20^{\circ}$ , 753 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$ . Ber. C 63.73, H 6.33, N 6.77. Gef. C 63.84, H 6.41, N 6.90.

<sup>21</sup>) a. a. O.

Aus der stark konzentrierten ätherischen Lauge krystallisiert das Phenetidid in kleinen, gelblichen Kryställchen, die, wie das Anilid, aus Wasser, in dem sie aber recht schwer löslich sind, umkrystallisiert werden. Lange, kantige, prismatische Nadeln. Schmp. 99—100.5°.

0.1445 g Stbst.: 0.3690 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1148 g Stbst.: 7.4 ccm N (20°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.80, H 5.86, N 7.41. Gef. C 69.87, H 5.98, N 7.46.

Abkömmlinge des β-Amino-acrylsäure-äthylesters (IV).

a) Der β-Diäthylamino-ester (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CH:CH.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bildet sich unter ziemlich lebhafter Reaktion beim vorsichtigen Zusammengeben von 12 g Propiolsäure-äthylester<sup>32)</sup> und 7.3 g Diäthylamin, jeweils in 20 ccm Benzol vorher gelöst. Nach 2 Stdn. wird das Benzol abdestilliert und das bräunliche Öl im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>18</sub> 129—130°. Farblos erhält man es nur durch Destillation im Hochvakuum: Sdp.<sub>0.15</sub> 90—91°. Angenehm riechendes, viskoses, stark lichtbrechendes Öl, das sich aber schon nach kurzer Zeit bräunt und nach der Base riecht.

0.1342 g Stbst.: 0.3098 g CO<sub>2</sub>, 0.1175 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Stbst.: 7.7 ccm N (18°, 763 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 62.74, H 9.96, N 8.14. Gef. C 62.98, H 9.79, N 8.47.

b) β-Piperidino-ester (—NR<sub>2</sub> = —NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>). Darstellung wie a) mit 8.5 g Piperidin. Sdp.<sub>14</sub> 152°; Sdp.<sub>0.3</sub> 115—116°. Aussehen und Eigenschaften wie die des Diäthylamino-Derivates.

0.1162 g Stbst.: 0.2793 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O. — 0.1620 g Stbst.: 11.4 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.52, H 9.36, N 7.65. Gef. C 65.57, H 9.17, N 8.16.

c) β-Anilino-ester (—NR<sub>2</sub> = —NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Das Gemisch aus 10 g Ester und 9 g Anilin ist nach 48 Stdn. zu einem dicken, gelben Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen wird. Rein weiße, filzige Nadelchen aus Benzol. Schmp. 114—114.5°.

0.1099 g Stbst.: 0.2783 g CO<sub>2</sub>, 0.0661 g H<sub>2</sub>O. — 0.1230 g Stbst.: 8 ccm N (15°, 753 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.10, H 6.80, N 7.33. Gef. C 69.08, 6.73, N 7.63.

Wird das gleiche Rohprodukt aus Alkohol krystallisiert, so erhält man die weißen Nadeln nur, wenn man die Lösung mit Eis abschreckt; schon nach 10 Min. beginnt von einzelnen Stellen aus eine Umwandlung in eine gelbe Form, die nach 24 Stdn. vollständig ist. Direkt erhält man diese zweite Form (gelbe, derbe Täfelchen) bei normalem Abkühlen der heißen Lösung. Schmp. 116° (klar erst bei 119°, sintern ab 114°). Schärfer war der Schmelzpunkt auch durch wiederholtes Krystallisieren nicht zu erhalten:

0.1144 g Stbst.: 0.2887 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.1091 g Stbst.: 7.1 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.10, H 6.80, N 7.33. Gef. C 68.85, H 6.80, N 7.62.

<sup>32)</sup> Zu seiner Darstellung kochten wir die Säure mit der 3-fachen Menge 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure, gossen in überschüssige, eisgekühlte, 5-proz. Bicarbonat-Lösung und isolierten sofort mit Äther, der nach gutem Trocknen über einen Hempel-schen Aufsatz zu fraktionieren ist. Ausbeute: 66% d. Th. Sie ist von der Art des Aufarbeitens unerwartet abhängig, da der Ester sehr leicht verseift wird. Über seine leichte Bildung vergl. die Anmerkung<sup>25)</sup> zu S. 1686.

Beide Formen wurden auch an einem aus Natrium-Formyl-essig-ester dargestellten Präparat des Anilino-esters festgestellt<sup>33)</sup>. Ob die beiden Isomeren dem echten Anilino-ester und dem zugehörigen Anil ( $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot COOR$ ) entsprechen, worauf die gelbe Farbe zu deuten scheint, oder ob Raumisomere einer der beiden Formen vorliegen, muß vorerst dahingestellt bleiben. Beide Formen vertragen längeres Erwärmen weder in Benzol, noch in Alkohol und verlieren hierbei Anilin, ohne daß jedoch als zweites Spaltstück der Propiolsäure-ester nachweisbar wäre. Trockener Chlorwasserstoff spaltet in Benzol-Lösung quantitativ in Anilin-Chlorhydrat und einen amorphen, gelben, bis jetzt ungeklärten Körper.

### 265. W. Strecker und W. Daniel: Über die Wismut- und Zinnhydride von Weeks und Druce<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 16. Juni 1926.)

Nachdem es F. Paneth<sup>2)</sup> gelungen ist, den lange gesuchten gasförmigen Wismutwasserstoff von der Formel  $BiH_3$  darzustellen, tauchen neuerdings in der Literatur wieder Versuche auf, feste Wismutwasserstoffe zu bereiten, die den flüssigen und festen Phosphorwasserstoffen entsprechen.

Bei vergleichendem Studium der 5. Gruppe des Periodischen Systems ist im allgemeinen mit derartigen festen Verbindungen bei den höchsten Gliedern der Stickstoffreihe nicht zu rechnen. Es wäre jedoch denkbar, daß Wismut in festem Zustande befähigt ist, Wasserstoff zu okkludieren und sich dadurch der im Periodischen System links von ihm stehenden Gruppe der metall-artigen Hydride anzuschließen<sup>3)</sup>. Deshalb erschien es nicht zwecklos, in Anbetracht der theoretischen Bedeutung derartiger Verbindungen, die Versuche von Weeks und Druce<sup>4)</sup> nachzuarbeiten, welche einen festen Wismutwasserstoff von der Formel  $Bi_2H_2$  erhalten haben wollen.

Weeks und Druce haben aus Zink und Salzsäure entstehenden Wasserstoff auf Wismuttrichlorid einwirken lassen, eine Methode, die schon Meurer<sup>5)</sup> bei seinen Versuchen, gasförmigen Wismutwasserstoff darzustellen, benutzte. Der auf diese Weise gewonnene, angebliche feste Wismutwasserstoff wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre abfiltriert, ausgewaschen und anschließend im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet.

Bei unseren Versuchen, bei denen die von Weeks und Druce angegebenen Versuchsbedingungen peinlich eingehalten wurden, schied sich beim Eintropfen des Wismuttrichlorids eine schwarzgraue, voluminöse Masse ab, während das überschüssige Zink völlig in Lösung ging. Das feste Produkt, das in einer Wasserstoff-Atmosphäre abfiltriert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde, war frei von Zink.

Für die quantitative Analyse wurde die Substanz in einer Kohlensäure-Atmosphäre bis zum Zusammenschmelzen erhitzt, wobei man das entwickelte Gas wie bei einer Stickstoff-Bestimmung nach Dumas in ein Azotometer überführte. Dabei resultierten ganz minimale Gasmengen ( $< 0.2$  ccm),

<sup>33)</sup> Pechmann, B. **25**, 1047 [1892].

<sup>1)</sup> Soc. **127**, 1069 (C. **1925**, II 904), **127**, 1799 (C. **1925**, II 2253).

<sup>2)</sup> B. **51**, 1704 [1918].

<sup>3)</sup> Z. Ang. **1926**, 68.

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> Ar. [2] **36**, 33 [1843].