

Ölsäure- und Elaidinsäure-phenylester.

Ölsäure-phenylester: 20 g rohes Ölsäure-chlorid²⁷⁾ wurden mit 9 g Phenol langsam erhitzt und nach Beendigung der Gasentwicklung noch 4 Stdn. auf 160° gehalten. Das Produkt wurde mit Äther aufgenommen, mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert: 13 g bei 256—257° (12 mm) (= 55% Ausbeute). Der Ester blieb bei 0° flüssig.

$C_{24}H_{38}O_2$. Ber. C 80.39, H 10.69. Gef. C 80.23, H 10.73.

Elaidinsäure-phenylester wurde auf gleiche Weise aus rohem Elaidinsäure-chlorid²⁸⁾ dargestellt. Sdp.₁₂ 256—257°, Schmp. 22°. Ausbeute 58%.

$C_{24}H_{38}O_2$. Ber. C 80.39, H 10.69. Gef. C 80.34, H 10.54.

Als eine Probe dieses Esters mit alkohol. Kalilauge verseift wurde, ergab sich als Rohprodukt Elaidinsäure vom Schmp. 41° (ursprüngl. 44—45°); bei der Darstellung des Esters oder der Verseifung tritt also keine Umlagerung ein.

Überhitzung: 11 g Ölsäure-phenylester wurden 24 Stdn. im Bombenrohr auf 290—300° erhitzt. Das braune, dickflüssige Produkt wurde destilliert: I. 0.3 g bei 80—90° und 12 mm; II. 3.0 g bei 250—260° und 12 mm. Ein bedeutender Rückstand blieb im Kolben. Fraktion I erstarrte zu Nadeln von Phenol (Tribrom-phenol, Eisenchlorid-Reaktion). Fraktion II wurde bei 10° halbfest.

Erucasäure- und Brassidinsäure-phenylester.

Erucasäure-phenylester: 30 g (unreine) Erucasäure²⁹⁾ wurden mit 6 g Phosphortrichlorid 3 Stdn. auf 90° erhitzt. Das rohe Chlorid wurde abgossen und mit 13 g Phenol weiterbehandelt, wie beim Ölsäure-phenylester beschrieben. Sdp.₁₂ 285°, Schmp. des (unreinen) Esters: 18°. Ausbeute 21 g (= 57%).

$C_{28}H_{46}O_2$. Ber. C 81.09, H 11.19. Gef. C 80.68, H 11.11.

Brassidinsäure-phenylester wurde auf gleiche Weise aus Brassidinsäure³⁰⁾ dargestellt. Aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 44°. Sdp.₁₂ 285°. Ausbeute 60%.

$C_{28}H_{46}O_2$. Ber. C 81.09, H 11.19. Gef. C 80.99, H 11.09.

Überhitzung: 10 g (unreiner) Erucasäure-phenylester wurden 38 Stdn. im Bombenrohr auf 290—300° erhitzt. Die Destillation des Produktes lieferte 0.2 g Phenol und 2.7 g bei 280—290° und 12 mm siedende Flüssigkeit, die bei etwa 21° erstarrte.

164. Joseph Loevenich, Josef Losen und Alfred Dierichs: Reaktionsfähigkeit von Halogen-kohlenwasserstoffen, II.: Umsetzungen mit ungesättigten Halogenalkylen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 4. März 1927.)

Bisher sind nur wenige Versuche beschrieben worden, die die Reaktionsfähigkeit von Halogenalkylen mit ungesättigter Bindung quantitativ bestimmten. Um nun Vergleiche in dem Verhalten der ungesättigten Halogenalkyle — im besonderen bei „doppelten Umsetzungen“ — anstellen zu können,

²⁷⁾ B. **31**, 2349 [1898]. ²⁸⁾ B. **33**, 3582 [1900].

²⁹⁾ B. **19**, 3320 [1886]. ³⁰⁾ B. **19**, 3321 [1886].

war es daher notwendig, ältere Versuche, die mit leicht zugänglichen ungesättigten Halogenalkylen bereits durchgeführt waren, zu wiederholen, um so ein genaues Maß der Umsetzungsfähigkeit zu erhalten. Es zeigte sich, daß die Halogenalkyle mit Äthylen-Bindung zwar vorwiegend zur Abspaltung von Halogenwasserstoff neigten, aber mit Alkalimercaptiden noch zu einer „doppelten Umsetzung“ fähig waren; bei Halogenalkylen mit Acetylen-Bindung trat auch diese Reaktion nicht mehr ein.

Es wurde zunächst die Reaktionsfähigkeit der Halogenalkyle mit zweifacher Bindung näher untersucht, und zwar des Vinylbromids, des α -Brom-propens und des α -Chlor-heptens.

Vinylbromid wurde nach Swarts¹⁾, α -Brom-propen nach Reboul²⁾ bereitet. Um das α -Chlor-hepten zu gewinnen, stellten wir zunächst nach Limpricht³⁾ und Kraft⁴⁾ das Önanthylidenchlorid dar, wobei es uns gelang, die Ausbeute von 20% auf 61% dadurch zu erhöhen, daß wir die Reaktion nicht bei 150°, sondern in der Kälte vor sich gehen ließen. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhielten wir hieraus das α -Chlor-hepten. Zur Herstellung von α -Brom-hepten gingen wir in analoger Weise von Heptylidenbromid aus, das wir nach der Methode von Anschütz⁵⁾ gewannen. Hierbei waren die Ausbeuten sehr schlecht, da das Phosphorchlorobromid im Önanthol nicht nur das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe durch zwei Bromatome ersetzte, sondern auch in die Methyl- bzw. Methylengruppen Brom einführte, was unerwünschte und schwer zu trennende Nebenprodukte lieferte.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf diese Halogenide trat immer nur Halogenwasserstoff-Abspaltung ein, und zwar wurde die Ausbeute an Acetylen-Kohlenwasserstoff mit steigender Kohlenstoffanzahl des Halogenids geringer. Durch die quantitative Bestimmung des bei diesen Reaktionen entstandenen Bromnatriums und des Silbersalzes der gebildeten Acetylen-Kohlenwasserstoffe bewiesen wir, daß außer der Halogenwasserstoff-Abspaltung keine andere Reaktion eingetreten war. Sehr deutlich trat hierbei auch die Reaktionsträgheit des Chloratoms hervor; während α -Brom-hepten beim Erhitzen mit Natriumäthylat noch eine Umsetzung von 18% ergab, blieb α -Chlor-hepten unter denselben Bedingungen unverändert. In gleicher Weise wie die Alkoholate, nur weniger energisch, wirkte Anilin auf die ungesättigten Halogenalkyle. Völlig einwirkungslos blieben Silberacetat, Silberbenzoat und Benzamid auf diese Halogenide.

Das einzige Reagens, das einen Ersatz des Halogenatoms bei den hier untersuchten olefinischen Alkylhalogeniden ergab, war Natrium-mercaptid. Hierbei bildeten sich, wie bereits Strömholm⁶⁾ beim Vinylbromid feststellte, Thio-äther. So gelang es uns, aus dem α -Brom-propen, α -Brom-hepten und α -Chlor-hepten die entsprechenden Thio-äther zu gewinnen. Bei dem Versuch, in der Kälte Brom an die in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Thio-äther anzulagern, trat regelmäßig Halogenwasserstoff-Entwicklung und Zersetzung ein. Ergebnislos waren auch Versuche, Kaliumsulfhydrat, Kaliumxanthogenat und Kaliumrhodanid mit Halogenalkylen in Reaktion zu bringen.

Das Brom-äthin, das erste und bisher einzig bekannte aliphatische Halogenalkyl mit 3-facher Bindung, zeigte überhaupt keine Umsetzungs-

1) C. **1901**, II 804. 2) Ann. Chim. Phys. **14**, 477. 3) A. **103**, 82 [1857].
4) B. **40**, 1496 [1907]. 5) A. **235**, 302 [1886]. 6) B. **30**, 1408 [1897].

fähigkeit. Anders dagegen das von uns dargestellte nächst höhere Homologe, das α -Brom-propin. Dasselbe stellten wir einmal aus 1.1.2-Tribrom-propan, ein andermal aus Dibrom-allylen durch Bromwasserstoff-Abspaltung her. Zur Charakterisierung des Brom-propins stellten wir durch Anlagerung von Brom das 1.1.1.2.2-Pentabrom-propan, durch Anlagerung von Chlor das 1.1.2.2-Tetrachlor-1-brom-propan, durch Anlagerung von Jod das 1.2-Dijod-1-brom-propan dar.

Bei der Behandlung von α -Brom-propin mit Natriumalkoholat wurde Allylen in einer Ausbeute von 19.1% erhalten. Brom-propin, mit Natriummercaptid in äthylalkoholischer Lösung behandelt, ergab die Bildung von 10.8% Allylen, während in amyalkoholischer Lösung die Ausbeute an Allylen auf 38.2% stieg. Andere Umsetzungsprodukte hatten sich nicht gebildet. Eine Umsetzung des Brom-propins mit anderen Reagenzien z. B. Anilin, konnte nicht erzielt werden.

Zum Schluß wurde noch die Umsetzungsfähigkeit der Bromatome im Äthylidenbromid untersucht. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat entstanden 44.6% Acetylen und 55.4% Vinylbromid. Anders verlief die Behandlung von Äthylidenbromid mit Natriummercaptid, wobei neben 24.1% Vinyl-äthyl-sulfid — entstanden durch Umsetzung des Natriummercaptids mit zunächst gebildetem Vinylbromid — 21.2% Dithio-acetal erhalten wurden. Die Einwirkung von Anilin auf Äthylidenbromid ergab die Bildung von 59.6% Vinylbromid, also nur eine Bromwasserstoff-Abspaltung.

Folgende Tabelle zeigt die Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit der hier untersuchten Halogen-Kohlenwasserstoffe.

	Na-Äthylat	Na-Methylat
Vinylbromid	61.3% Acetylen	43.3% Acetylen
α -Brom-propen	50.7% Allylen	39.5% Allylen
α -Brom-hepten	18 % Heptin	—
α -Chlor-hepten	ohne Einwirkung	—
α -Brom-propin	19.1% Allylen	—
Äthylidenbromid . . .	44.6% Acetylen und 55.4% Vinylbromid	—

Anilin	Na-Mercaptid
42 % Acetylen	72 % Gesamtumsetzung 30.26 % Thio-äther
25.3 % Allylen	51.8 % „ 26.2 % „
4.8 % Heptin	22 % „ Thio-äther
ohne Einwirkung	1.9 % „ —
„	10.8 % Allylen —
59.6 % Vinylbromid	24.1 % Vinyl-äthyl-sulfid und 21.2 % Dithio-acetal

Der Unterschied zwischen der Gesamtumsetzung und der Ausbeute an Thio-äther erklärt sich daraus, daß sich die erhaltenen Thio-äther nur durch öftere Destillation reinigen ließen.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Haftfestigkeit des Halogenatoms mit steigender Kohlenstoffanzahl des Halogenalkylens abnimmt, und daß die Bromderivate erheblich reaktionsfähiger sind als die Chlorderivate, beides Tatsachen, die bereits bei den gesättigten Halogenalkylen beobachtet worden sind.

Beschreibung der Versuche.

I. Umsetzungen von Vinylbromid.

a) mit Natriumäthylat: 7.5 g Vinylbromid wurden mit einer Lösung von 1.61 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol in einer Druckflasche mit aufgesetztem Hahnrohr 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das entstandene Acetylen leiteten wir durch zwei mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung gefüllte Waschflaschen. Das Gewicht des ausgeschiedenen Acetylensilbers betrug 10.295 g, was einer Ausbeute von 61.3% entsprach. Zur Anfarbung des Flascheninhaltes wurde dieser nach Abdstillieren des Alkohols mit Wasser versetzt, angesäuert und das entstandene Natriumbromid als Silberbromid bestimmt. Es hatten sich 8.12 g Silberbromid gebildet, demnach waren 61.69% Vinylbromid in Reaktion getreten. Die Übereinstimmung beider Resultate bewies, daß kein anderes Umsetzungsprodukt entstanden war.

b) mit Natriummethylat: 7.5 g Vinylbromid und eine Lösung von 1.61 g Natrium in 40 ccm absol. Methylalkohol wurden in der eben beschriebenen Weise behandelt. Hierbei ergab sich die Bildung von 43.3% Acetylen; dieselbe Ausbeute konnte auch durch Bestimmung des gebildeten Natriumbromids festgestellt werden, ein Beweis dafür, daß nur Acetylen entstanden war.

c) mit Anilin: Bei der Einwirkung von 13.1 g Anilin auf 7.5 g Vinylbromid in der gleichen Weise erhielten wir 5.122 g bromwasserstoffsäures Anilin; es hatten sich also 42% Vinylbromid unter Bildung von Acetylen und Bromwasserstoff umgesetzt.

d) mit Natriummercaptid: 9 g Vinylbromid und 7.1 g Natriummercaptid wurden 3 Stdn. in einer Druckflasche erhitzt. Der Inhalt der Flasche, die beim Öffnen keinen Druck zeigte, schied beim Versetzen mit Wasser eine ölige Schicht ab, die in Äther aufgenommen wurde. Nach Abdampfen des Äthers erhielten wir bei der Destillation bei 91.5–92° 22.4 g oder 30.26% Äthyl-vinyl-sulfid als ein äußerst unangenehm riechendes, leicht bewegliches Öl, das an der Luft schnell verdampfte. Die Substanz addierte Brom; jedoch zersetzte sich das Anlagerungsprodukt sofort unter starker Bromwasserstoff-Abspaltung. Aus dem vom Äther getrennten wäßrigen Anteil des Reaktionsproduktes fällten wir 11.37 g Bromsilber. Es waren demnach 72% Vinylbromid in Reaktion getreten.

0.2378, 0.1941 g Sbst.: 0.6168, 0.5093 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.1480 g Sbst. in 18.02 g Benzol: $\Delta = 0.482^\circ$. — 0.1308 g Sbst. in 15.71 g Benzol: $\Delta = 0.485^\circ$.

C₄H₈S. Ber. S 36.31, Mol.-Gew. 88.134.

Gef. „ 35.62, 36.04, „ 86.7, 87.55.

Molekularrefraktion: $d^{25} = 0.8691$, $n_D^{25} = 1.4631$. — Ber. M_r 46.77. Gef. M_r 46.85.

II. Umsetzungen von α -Brom-propen:

a) mit Natriumäthylat: 12.1 g α -Brom-propen wurden mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol wie beim Vinylbromid erhitzt. Die quantitative Bestimmung des dabei gebildeten Allylens und Bromnatriums ergab 7.3 g Allylsilber und 9.52 g Silberbromid; ersteres entsprach einer Umsetzung von 49.8%, letzteres von 50.7%. Es hatte sich also lediglich Bromwasserstoff unter Bildung von Allylen abgespalten.

b) mit Natriummethylat: Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf α -Brom-propen ergab die Menge des gebildeten Bromsilbers und auch die des Allylsilbers eine Bromwasserstoff-Abspaltung von 39.5%.

c) mit Anilin: Gleichfalls ließen wir auf 12.1 g α -Brom-propen 18.6 g Anilin einwirken. Es entstanden 4.4 g bromwasserstoffsäures Anilin, analog einer Umsetzung von 25.3%.

d) mit Natriummercaptid: 30 g Natriummercaptid und 40 g α -Brom-propen wurden in konz. alkohol. Lösung in gleicher Weise wie bei dem analogen Versuch mit Vinylbromid erhitzt. Die Destillation des Öles ergab 9 g Äthyl- α -propenyl-sulfid, das bei 125–130° überging. Es bildet eine unangenehm riechende, wasserhelle Flüssigkeit. Aus den bei der Reaktion entstandenen 17.64 g Bromnatrium berechnete sich eine Gesamtumsetzung von 51.8%.

0.2342, 0.2961 g Sbst.: 0.5304, 0.6524 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.1270 g Sbst. in 15.165 g Benzol: $\Delta = 0.426^\circ$. — 0.2979 g Sbst. in 25.22 g Benzol: $\Delta = 0.601^\circ$.

C₅H₁₀S. Ber. S 31.39, Mol.-Gew. 102.17.

Gef. „ 31.11, 30.27, „ 100.3, 100.24.

III. Umsetzung von α -Chlor-hepten mit Natriummercaptid.

Eine Lösung von 16.8 g Natriummercaptid und 26.5 g α -Chlor-hepten in wenig Butylalkohol wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 12-stdg. Einwirkung bestimmten wir durch Fällen des entstandenen Natriumchlorids als Chlorsilber (0.5444 g) das Maß der Umsetzung mit 1.9%. Um die Umsetzung zu erhöhen, erhitzen wir eine äthylalkoholische Lösung von 27 g Natriummercaptid und 44 g α -Chlor-hepten 20 Stdn. im Autoklaven auf 138°. Es hatten sich 4.26 g Natriumchlorid gebildet, entsprechend einer Umsetzung von 22%. Bei der Destillation des entstandenen Öles gingen zwischen 196–202° 2.9 g oder 5.52% Äthyl- α -heptenyl-sulfid von einem dem Önanthol ähnlichen Geruch über.

0.3178, 0.4296 g Sbst.: 0.4601, 0.6195 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.1598 g Sbst. in 16.86 g Benzol: $\Delta = 0.321^\circ$. — 0.2172 g Sbst. in 17.91 g Benzol: $\Delta = 0.406^\circ$.

C₉H₁₈S. Ber. S 20.28, Mol.-Gew. 158.14.

Gef. „ 19.89, 19.81, „ 150.58, 152.3.

IV. Umsetzungen von α -Brom-hepten:

a) mit Natriumäthylat: 0.65 g Natrium, in 10 ccm absol. Äthylalkohol gelöst, und 5 g α -Brom-hepten wurden 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, der Äther-Auszug mit dem halben Volumen Alkohol versetzt und mit Silbernitrat 1.037 g Heptin-silber gefällt. Hieraus berechnete sich die Umsetzung zu 18%. In dem Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde das gebildete Natriumbromid bestimmt, woraus sich ebenfalls eine Umsetzung von 18% ergab.

b) mit Anilin: Bei der Einwirkung von 5.2 g Anilin auf 5 g α -Brom-hepten in derselben Weise identifizierten wir das entstandene Heptin als Heptinsilber. Aus der Menge des Natriumbromids (als 0.2546 g Silberbromid gefällt) errechnete sich eine Bromwasserstoff-Abspaltung von 4.8%.

c) mit Natriummercaptid: Eine Lösung von 2.4 g Natriummercaptid und 5 g α -Brom-hepten in 20 ccm Alkohol wurde 4 Stdn. rückfließend erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch erhielten wir wie beim α -Chlor-hepten Äthyl- α -heptenyl-sulfid vom Sdp. 196–201° und 1.167 g Bromsilber; demnach waren 22% α -Brom-hepten in Reaktion getreten.

V. α -Brom-propin, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Br}$.

Nachdem wir zuerst aus Tribrom-propan über Dibrom-allylen durch partielle Bromwasserstoff-Abspaltung Brom-propin erhalten hatten, konnten wir es auch direkt aus 1.1.2-Tribrom-propan gewinnen. Zu 14 g Tribrom-propan in einer Wasserstoff-Atmosphäre in einem Kolben mit Rückflußkühlung wurden allmählich 25 ccm 25-proz. alkohol. Kalilauge zugegeben. Nach 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestilliert und durch Verdünnen mit Wasser aus diesem alkoholischen Destillat das Brom-propin als schweres Öl abgeschieden. Die ersten Anteile, die bei der Destillation des Öles bei 65° übergangen und die noch geringe Mengen eines Nebenproduktes enthielten, bildeten an der Luft Nebel und zersetzten sich unter starker Erwärmung, so daß Entzündung unter Rußabscheidung eintrat. Das ebenfalls bei 65° übergehende reine Brom-propin (5 g oder 25 %) verhielt sich bei Zimmer-Temperatur der Luft gegenüber indifferent, bildete bei höherer Temperatur auch Nebel, die sich aber nicht entzündeten. Das α -Brom-propin reagierte mit Baeyerschem Reagens und Permanganat-Soda-Lösung als ungesättigte Verbindung. In unverdünntem Zustande vereinigte es sich mit Brom oder Chlor unter Feuer-Erscheinung; eingeatmet rief es starke Kopfschmerzen hervor. Seine Dichte betrug $d_0^{25} = 1.35015$.

Bei der Brom-Bestimmung nach Carius zeigte sich, daß eine völlige Umsetzung des Broms mit Silbernitrat trotz stärkeren und längeren Erhitzens nicht erreicht werden konnte.

0.3241, 0.2055, 0.4426 g Sbst.: 0.4231, 0.2788, 0.5948 g AgBr (nach Carius). — 0.3023 g Sbst. in 10.85 g Benzol: $\Delta = 1.295^\circ$. — 0.4570 g Sbst. in 12.19 g Benzol: $\Delta = 1.724^\circ$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$. Ber. Br 67.2, Mol.-Gew. 118.94.
Gef. „ 55.56, 57.7, 56.3, „ 109.7, 110.9.

Molekularrefraktion: $d_4^{25} = 1.35015$; $n_D^{25} = 1.44482$. M.-R. ber. 21.82, gef. 23.61. Hieraus ergibt sich $\text{EM}_D = +1.79$ und $\text{E}\Sigma_D = +1.50$.

a) 1.1.1.2.2-Pentabrom-propan, $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CBr}_3$. Zu einer Lösung von 12 g α -Brom-propin in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließen wir ein Gemisch von 32 g Brom und 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung zutropfen. Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde nach Reinigung mit Natronlauge und Wasser eingengt. Beim Erkalten fiel ein krystallinischer Niederschlag von Pentabrom-propan aus. Wir erhielten 11 g oder 25 % silberglänzende Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 212° (korr.).

0.1363, 0.3121 g Sbst.: 0.2928, 0.6677 g AgBr. — 0.1731 g Sbst. in 12.42 g Benzol: $\Delta = 0.168^\circ$. — 0.1117 g Sbst. in 11.99 g Benzol: $\Delta = 0.115^\circ$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$. Ber. Br 91.11, Mol.-Gew. 438.6.
Gef. „ 91.42, 91.03, „ 423, 422.8.

b) 1.1.2.2-Tetrachlor-1-brom-propan, $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{Br}$. In eine eisgekühlte Lösung von 12 g α -Brom-propin in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde Chlor eingeleitet. Die Anlagerung geschah unter so heftiger Wärmeentwicklung, daß der über der Flüssigkeit befindliche Brom-propin-Dampf mit dem Chlor sich entzündete. Nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes hinterblieb ein schweres Öl. Bei der Vakuum-Destillation desselben gingen bei 62° (20 mm) 8 g 1.2-Dichlor-1-brom-propen als Öl über. Es reagierte mit Baeyers Reagens und Permanganat-Soda-Lösung als ungesättigte Verbindung, lagerte Brom aber nicht an.

0.2152, 0.2869 g Sbst.: 0.5407, 0.7201 g AgCl + AgBr und 0.4907, 0.6540 g AgCl. — 0.3000 g Sbst. in 16.79 g Benzol: $\Delta = 0.456^\circ$.

$C_3H_3Cl_2Br$. Ber. Cl 37.35, Br 42.10, Mol.-Gew. 189.84.
Gef. „ 37.87, 38.01, „ 41.83, 41.42, „ 199.8.

Nach dem Abdestillieren des Dichlor-brom-propens setzten sich bei 110° im Kühlrohr und Kolben Krystalle ab. 3 g 1.1.2.2-Tetrachlor-1-brom-propan (aus Alkohol) vom Schmp. 208° (korr.).

0.0709, 0.1481 g Sbst.: 0.2060, 0.4335 g AgCl + AgBr und 0.1940, 0.4070 g AgCl. — 0.1140 g Sbst. in 18.86 g Benzol: $\Delta = 0.121^\circ$.

$C_3H_3Cl_4Br$. Ber. Cl 54.39, Br 30.64, Mol.-Gew. 260.76.
Gef. „ 54.1, 54.13, „ 30.59, 30.79, „ 254.8.

c) 1.2-Dijod-1-brom-propen, $CH_3.CJ:CBr.J$. Zu 25 g Jod gaben wir 12 g α -Brom-propin, wobei starke Erwärmung eintrat. Beim Abkühlen erstarrte die Reaktionsflüssigkeit. Das Dijod-brom-propen bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 52° (korr.), zeigte sowohl Baeyers Reagens als auch Permanganat-Soda-Lösung gegenüber ungesättigte Eigenschaften und gab mit Brom kein Anlagerungsprodukt.

0.2895, 0.3621 g Sbst.: 0.3650, 0.4562 g AgJ und 0.1480, 0.1800 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne). — 0.2255 g Sbst. in 14.45 g Benzol: $\Delta = 0.213^\circ$.

$C_3H_3Br_2J_2$. Ber. Br 21.44, J 68.09, Mol.-Gew. 372.76.
Gef. „ 21.65, 21.15, „ 68.15, 68.11, „ 373.6.

VI. Umsetzungen von α -Brom-propin:

a) mit Natriumäthylat: Ein Gemisch von 1.34 g α -Brom-propin und 0.23 g Natrium, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre 8 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Das sich bildende Allylen wurde quantitativ in einer vorgeschalteten Waschflasche als Allylen-silber gefällt. Hieraus ergab sich eine Umsetzung von 18.8%. Nach Abdestillieren des Alkohols aus dem Reaktionsgemisch bestimmten wir das entstandene Natriumbromid. 19.1% waren demnach in Reaktion getreten.

b) mit Natriummercaptid: 1.34 g α -Brom-propin wurden mit einer Lösung von 0.94 g Natriummercaptid in 50 ccm absol. Äthylalkohol in der gleichen Weise behandelt. Sowohl aus dem gebildeten Natriumbromid als auch aus dem Allylen ergab sich eine Umsetzung von 10.7%.

Der gleiche Versuch wurde an Stelle der äthylalkoholischen Lösung in amyalkoholischer Lösung vorgenommen. Hierdurch erhöhte sich die Ausbeute an Allylen auf 38.2%.

VII. Umsetzungen von Äthylidenbromid:

a) mit Natriumäthylat: Eine Lösung von 4.6 g Natrium in 75 ccm absol. Alkohol wurde mit 18.8 g Äthylidenbromid am Rückflußkühler erhitzt. In einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Waschflasche mit Alkohol wurden die gasförmigen Produkte gebunden. Beim Verdünnen des Waschflaschen-Inhaltes mit Wasser schied sich ein Öl ab, das durch seine Eigenschaften und seinen Sdp. von 16° als Vinylbromid identifiziert wurde. Aus dem wäßrigen Anteil fiel mit ammoniakalischer Silberlösung weißes Acetylen-silber aus. In $\frac{1}{10}$ des Reaktionsgemisches fällte sich alles Brom als Silberbromid (2.72 g). Hätte sich aus dem Äthylidenbromid nur Vinylbromid gebildet, so hätten sich nicht mehr als 1.88 g Silberbromid finden dürfen, die überschüssigen 0.88 g mußten daher von der Bromwasserstoff-

Abspaltung des Vinylbromids zu Acetylen herrühren. Daraus ergab sich eine Ausbeute von 44.6% Acetylen und 55.4% Vinylbromid.

b) mit Natriummercaptid: 8.5 g Natriummercaptid wurden in 75 ccm Alkohol gelöst und mit 18.8 g Äthylidenbromid auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus; bei der Destillation desselben gingen bei 90–91° 3 g Vinyl-äthyl-sulfid, entspr. 24.1% Ausbeute als Öl über, das Bromwasser entfärbte.

0.4314, 0.5473 g Sbst.: 1.1450, 1.4585 g BaSO₄.
C₄H₈S. Ber. S 36.39. Gef. S 36.45, 36.60.

Bei 185–187° folgten 2.5 g eines Öles, das durch seinen Siedepunkt und sein bei 75° schmelzendes Sulfon — das α, α -Diäthylsulfonyl-äthan, CH₃.CH(SO₂.C₂H₅)₂⁷⁾ — als Dithio-acetal erkannt wurde. Dieses Sulfon erhielten wir durch Oxydation mit schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung. Aus der Bestimmung des Broms in dem wäßrigen Anteil des Reaktionsgemisches berechnete sich die Gesamtumsetzung auf 48.7%. Die Ausbeute an Vinyl-äthyl-sulfid betrug 24.1%, die an Dithio-acetal 21.2%.

c) mit Anilin: 9.3 g Anilin und 18.8 g Äthylidenbromid wurden im Ölbad auf 120–125° erwärmt. Die Aufarbeitung ergab die Bildung von 59.6% Vinylbromid. Die Bestimmung des in Lösung befindlichen Bromions ergab die gleiche Umsetzung.

d) mit Natrium-malonester: Natrium-malonester aus 20 g Natrium und 145 g Malonester in 240 ccm absol. Alkohol wurde mit 90 g Äthylidenbromid im Autoklaven auf 110–120° bei einem Anfangsdruck von 2.5 Atm., der aber im Verlauf von 10 Stdn. auf 5.5 Atm. stieg, erhitzt. Nach dem Erkalten machte sich beim Öffnen ein Geruch nach Vinylbromid bemerkbar. Nach Abdestillieren des Alkohols schied sich beim Versetzen mit Wasser ein Öl ab. Bei der Destillation desselben erhielten wir neben unverändertem Äthylidenbromid und Malonester bei 116–118° (20 mm) 19 g oder 21% Äthyliden-malonester. Aus der Bestimmung des Broms in der wäßrigen Lösung ergab sich aber eine Gesamtumsetzung von 68.3%, der Unterschied entfiel also auf das gebildete Vinylbromid und den Destillations-Rückstand.

0.1518, 0.2124 g Sbst.: 0.3220, 0.4500 g CO₂, 0.1040, 0.1458 g H₂O.
C₈H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58. Gef. C 57.85, 57.78, H 7.67, 7.68.

165. Walter Fuchs: Über thermische Spaltungen des Fichten-Lignins; I.: Silber-Destillation von techn. Willstätter-Lignin.

(Vorgetragen in d. Sitzung vom 14. Februar 1927; eingegangen am 5. März 1927.)

Wenn man annimmt, was man mit einigem Rechte tun kann, daß das Fichten-Lignin nach dem Bauplan eines großen Moleküls zusammengefügt ist, so lassen sich derzeit folgende Aussagen machen: Für einen Teil dieses Moleküls, und zwar etwa ein Viertel, kommt die Struktur eines methylierten Brenzcatechin-Derivates in Frage. Denn die bei verschiedenen Untersuchungen¹⁾ gewonnenen Substanzen Brenzcatechin, Protocatechusäure, Guajacol, Vanillin, Vanillinsäure und Eugenol bilden offenbar eine zusammengehörige Gruppe, in welcher die Protocatechusäure in der besten bisher

⁷⁾ Fromm, A. 253, 140 [1889].

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung: W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926.