

280. Fritz Straus, Leo Kollek und Walther Heyn: Über den Ersatz positiven Wasserstoffs durch Halogen (I. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Bringt man Acetylen oder Diacetylen mit den wäßrigen Lösungen von Salzen der unterchlorigen oder unterbromigen Säure zusammen, so werden überraschend schnell und glatt die beiden Wasserstoffatome gegen das Halogen der Säure ausgetauscht. Es entstehen die Halogen-substituierten Kohlenwasserstoffe vom Typus $X.C:C.X$ bzw. $X.C:C.C:X$ ($X = \text{Halogen}$) nach der Gleichung: $C_2H_2 + 2NaOX \rightarrow C_2X_2 + 2NaOH$. Die Reaktion ist nicht nur an die beiden Grundkohlenwasserstoffe selbst gebunden, sondern hat sich bei allen ihren Abkömmlingen, wie z. B. den Monoalkyl-Derivaten¹⁾, den Acetylen-monocarbonsäuren u. a. wiedergefunden, sofern das Molekül nur noch ein an dreifach gebundenem Kohlenstoff haftendes und daher durch Metalle substituierbares Wasserstoffatom enthält, sie ist also für den positiven Wasserstoff der Acetylene allgemein und charakteristisch²⁾.

In ihr Wesen gewinnt man Einblick, wenn man zunächst festhält, daß die freien unterhalogenigen Säuren nach zahlreichen Untersuchungen³⁾ prinzipiell anders reagieren und sich recht glatt unter Bildung dihalogen-substituierter Carbonylverbindungen an die 3-fache Bindung addieren, auch wenn ein Acetylen-Kohlenstoff noch Wasserstoff trägt: $R.C:CH \rightarrow (R.C(OH)_2.CHX_2) \rightarrow R.CO.CHX_2$; in dieser Additionsreaktion verhalten sich die Acetylene also wesensgleich mit den Äthylen-Abkömmlingen⁴⁾. Die Substitution der Acetylen-Wasserstoffe ist dagegen eine Reaktion der unterhalogenigsauren Salze, verlangt also alkalische Reaktion des Mediums. Wir verwendeten sie gewöhnlich in einer Normalität zwischen 0.5 bis 0.7, und bei Gegenwart von 4 Mol. freien Alkalis, wir haben uns aber in einzelnen Fällen überzeugt, daß man die Alkalimenge bis auf 8 Mol. steigern, d. h. im Schoße von ca. 23-proz. Alkali arbeiten kann, ohne die Geschwindigkeit der Umsetzung merklich zu beeinflussen; und wenn gelegentlich, wie z. B. bei der Chlorierung des Acetylens, sich eine Ausnahme abzuzeichnen schien, so verschwand sie bei genügend hoch gesteigerter Konzentration des Alkalis. In derart stark alkalischen Lösungen kann eine Hydrolyse der Hypohalogenite außer Betracht bleiben⁵⁾. Dann aber bleibt nur übrig, in der Umsetzung eine Reaktion des Hypohalogenit-Ions zu sehen und sie wie folgt zu formulieren: $R.C:CH + XO' \rightarrow R.C:CX + HO'$, d. h. das positive Halogen des Ions wird gegen Wasserstoff ausgetauscht. In der Lösung

¹⁾ Die in der Dissertation von L. Kollek (Breslau 1928) angenommene wesentlich engere Umgrenzung ihrer Gültigkeit hat sich also nicht als zutreffend erwiesen.

²⁾ Das Verfahren ist patentiert.

³⁾ vergl. u. a. Faworsky, Journ. prakt. Chem. [2] **51**, 533 [1895]; N. Wittorf, C. **1900**, II 29; Ingold, Journ. chem. Soc. London **195**, 1532 [1923].

⁴⁾ Es liegt darin aber gleichzeitig, wie kaum im einzelnen ausgeführt zu werden braucht, die Widerlegung der an und für sich höchst unwahrscheinlichen Annahme, daß die von uns beobachtete Substitution über eine von nachträglicher Wasser-Abspaltung gefolgte Addition zustandekommen kann.

⁵⁾ Nach den Angaben von K. Schäfer, Ztschr. physikal. Chem. **93**, 317 [1919], ist sie optisch bereits in $n/1$ -Natronlauge nicht mehr nachzuweisen.

der freien Säure ist die Konzentration der Ionen außerordentlich gering⁶⁾; man darf auf Grund der Oktett-Theorie aber weiterhin auch schließen, daß der positive Charakter des Halogens in dem Ion $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{O}}:$ am stärksten sich durchsetzt, stärker jedenfalls, als in dem homöopolären Molekül der undissoziierten Säure⁷⁾, das immerhin einen sehr viel besseren Ausgleich zulassen wird. Beides zusammengenommen läßt verstehen, weshalb mit den freien Säuren die Substitution ausbleibt, d. h. sich gegenüber der in der Geschwindigkeit viel begünstigteren Addition des undissoziierten Moleküls nicht durchsetzt. Experimentell ist der tiefgehende Unterschied im Bau des Moleküls der freien Säuren und der Salze auf optischem Wege von K. Schäfer⁸⁾ sichergestellt; er wirkt sich übrigens in ähnlicher Weise auch gegenüber der Äthylen-Bindung aus, die, wie schon Carius⁹⁾ feststellte, nur aus saurer Lösung Chlorhydrine zu bilden pfllegt.

Ein Zusammenhang unserer Beobachtungen war dagegen sehr nahe liegend mit der eigentümlichen Jodierung des Acetylens, die Biltz und Küppers¹⁰⁾ durch Zusammentreffen der beiden Stoffe in alkalischem Medium erreichten, und die wir später¹¹⁾ auf das Diacetylen übertragen haben. Dabei muß natürlich Hypojodit entstehen; Biltz und Küppers haben ihre zur Aufhellung des Reaktionsverlaufs ausgeführten Versuche aber dahin gedeutet, daß nur das Jod in den Substitutionsvorgang unmittelbar eingeht, das Hypojodit dagegen nur indirekt als Oxydationsmittel die Jodierung ermöglicht. Leitet man nun Acetylen durch die stark verdünnten und starken Alkali-Überschuß enthaltenden Hypojodit-Lösungen, die Förster und Gyr¹²⁾ als die relativ beständigsten erkannt und in ihrer Zusammensetzung genau festgelegt haben, die freies Jod also überhaupt nicht enthalten, so trüben sie sich rasch durch Abscheidung von Dijod-acetylen und behalten diese Eigenschaft immerhin gegen 1 Stde., wenn auch mit rasch abnehmender Intensität. Eine praktische Darstellung läßt sich auf diese Versuche natürlich nicht aufbauen; sie genügen aber, um zu zeigen, daß es sich auch bei dem Verfahren von Biltz und Küppers um eine jodierende Wirkung des Hypojodit-Ions handelt, und daß die Salze der unterjodigen Säure sich den Hypochloriten und Hypobromiten anschließen.

Besieht man sich die drei unterhalogenigsauren Salze schließlich daraufhin, wie die Geschwindigkeit der Umsetzung von der Natur des Halogens abhängt, so findet man sie ihrer Stabilität gerade entgegengesetzt geordnet. Hypochlorit reagiert am langsamsten und verlangt zum halben Umsatz etwa 10-mal soviel Zeit wie Hypobromit; für Hypojodit ist aber aus der Arbeitsweise von Biltz und Küppers zu schließen, daß der Umsatz rascher erfolgt als die Bildung von Jodat, also praktisch momentan verläuft¹³⁾.

⁶⁾ Die Dissoziationskonstante ist von Jakowkin, Ztschr. physikal. Chem. **29**, 613 [1899], mit 6.7×10^{-10} , von Sand, Ztschr. physikal. Chem. **48**, 610 [1904], mit 4.7×10^{-8} angegeben. ⁷⁾ Noyes, B. **57**, 1237 [1924].

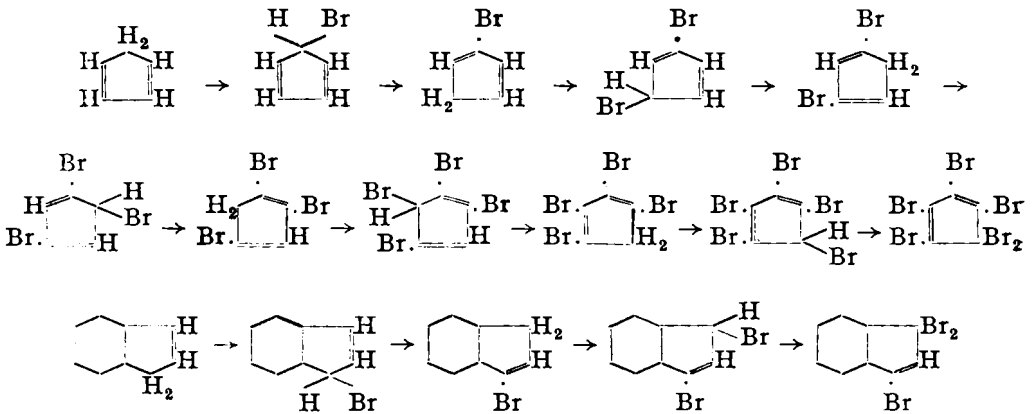
⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. **17**, 187 [1911], Ztschr. physikal. Chem. **93**, 313 [1919]; vergl. auch Abegg, Handbuch d. anorgan. Chem. IV, 2, 160.

⁹⁾ A. **126**, 195 [1863]. ¹⁰⁾ B. **37**, 4412 [1904]. ¹¹⁾ B. **59**, 1678 [1926].

¹²⁾ Ztschr. Elektrochem. **9**, 1 [1903]; die Lösungen entstehen durch Vermischen gleicher Volumina $n/40$ -Jod- und $n/4$ -KOH-Lösung. Über Einzelheiten der Versuche s. die Dissertation von L. Kolllek, Breslau 1928, S. 60.

¹³⁾ Das Pseudohalogen $\text{N}::\text{C}:\text{O}'$ zeigt die Reaktion nicht mehr; wir haben vergeblich versucht, mit Kaliumcyanat den Acetylen-Wasserstoff unmittelbar durch die Cyangruppe zu ersetzen.

Es war zunächst nicht durchsichtig, ob diese neuartige Reaktion der Hypohalogenite wirklich nur mit dem elektropositiven Charakter des zu ersetzenden Wasserstoffs zusammenhing, oder ob besondere, durch die Feinstruktur der Acetylen-Bindung bedingte Umstände dabei eine Rolle spielten. Das letztere ist nicht der Fall; denn mit ebensolcher Leichtigkeit kann sie auf den positiven, d. h. durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff übertragen werden, der im Molekül des Cyclopentadiens und des mit ihm eng verwandten Indens in so eigenartiger Weise in Erscheinung tritt¹⁴⁾. Nur wird sie hier über den ersten Eingriff hinausgetragen durch die leichte Beweglichkeit der Lückenbindungen, die diesen Ringen eigentümlich ist und zeitweise ja sogar zu der Annahme oszillierender Bindungen ohne festen Platz im Molekül geführt hat¹⁵⁾. So kommt es beim Cyclopentadien gleich zu einem Ersatz sämtlicher 6 Wasserstoffatome durch Halogen, ohne daß die niedriger substituierten Vorstufen zu fassen wären¹⁶⁾; und beim Inden bleibt die Reaktion in Übereinstimmung damit nach Aufnahme von 3 Halogenatomen stehen. Chlor und Brom verhalten sich gleich. Man muß sich den Vorgang über die folgenden Zwischenstufen denken, denen gemeinsam ist, daß die Lückenbindung sich möglichst an bereits Halogen tragende Kohlenstoffatome anzulehnen sucht:



Trotz ihrer Kompliziertheit verlaufen diese Umsetzungen, besonders beim Cyclopentadien, außerordentlich schnell. Es hat immer wieder etwas Verblüffendes, wenn beim Schütteln der Petroläther-Lösung des Kohlenwasserstoffs mit der Hypobromit-Lauge schon nach etwa 10 Min. die schweren gelben Krystalle des Hexabromids auszufallen beginnen. Dabei übersteigen

¹⁴⁾ Ob sich auch bei Äthylen-Abkömmlingen mit offener Kette Wasserstoffatome finden, die der Reaktion zugänglich sind, wird noch geprüft. Eine einfache Parallele zu den Substitutionsversuchen mit Brom-acetamid, die wir A. Wohl, B. 52, 51 [1919], 54, 476 [1921], verdanken, scheint, wie schon das hier ganz konträre Verhalten des Acetylens zeigt, nicht zu bestehen.

¹⁵⁾ vgl. die Arbeiten von J. Thiele und seinen Schülern, vor allem A. 347, 249 [1906], 415, 257 [1918]; H. M. Wüst, A. 415, 291 [1918].

¹⁶⁾ Mit Ausnahme eines Pentachlor- bzw. -brom-cyclopentadiens, das in kleiner Menge gefaßt werden konnte.

die Ausbeuten 50% d. Th. und erreichen beim Inden, das für den vollständigen Umsatz allerdings ca. 50 Stdn. benötigt, sogar gegen 70%. Näheres über diese cyclischen Bromide, deren Untersuchung schon recht weit gefördert ist, soll später im Zusammenhang mitgeteilt werden. Hier sei nur soviel vorweggenommen, daß ein Vergleich recht merkwürdige Einblicke in die Bedingtheit des Verhaltens der Kohlenstoff-Halogen-Bindung eröffnet. Beim Hexabrom-cyclopentadien lassen tiefblaue bis grüne Färbungen, die den teilweisen Entzug von Halogen begleiten, kaum eine andere Deutung zu, als daß sich hier neuartige, nur aus Kohlenstoff und Brom aufgebaute, rein aliphatische Radikale manifestieren¹⁷⁾. Fluoren, bei dem die Lückenbindungen des Cyclopentadien-Ringes in den aromatischen Systemen verankert sind, reagiert nicht, trotzdem eine, wenn auch erschwerte Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metall in der CH_2 -Gruppe erhalten ist. Wir möchten eher schließen, daß hier die Verankerungsmöglichkeit für das substituierende Ion fehlt, die in den übrigen Fällen durch die freiliegenden Lückenbindungen bedingt sein könnte.

Es ist vorerst nur in sehr beschränktem Umfange möglich, die untersuchten Verbindungen auch nach der Geschwindigkeit zu vergleichen, mit der sie reagieren. Nur ein Teil ist wasserlöslich; wo im heterogenen System gearbeitet werden muß, sind die Versuche mit den Zufälligkeiten belastet, die ungleichmäßiges Schütteln, mehr oder weniger vollständige Emulgierung¹⁸⁾ und anderes bedingt. Von einer Wiedergabe von Kurven sei deshalb abgesehen. Immerhin sind auch in experimentell ähnlich gelagerten Fällen die Unterschiede so erheblich, daß sie reale Bedeutung haben müssen: Heptin z. B. reagiert schätzungsweise mindestens 10-mal langsamer als Phenylacetylen, dem sich in der Größenordnung die tertiären Acetylen-Carbinole vom Typus $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{CH}$ anschließen, und auf ebenso weitgehende Verschiedenheiten bei den cyclischen Dienen ist bereits hingewiesen worden.

Für die halogen-substituierten einfachen Acetylene, mit denen sich der angeschlossene Versuchsteil in der Hauptsache beschäftigt¹⁹⁾, bedeutet die neue Methode unter allen Umständen einen wesentlich vereinfachten Zugang, selbst wenn sie, wie z. B. Dibrom-acetylen, Brom-propionsäure, Brom-phenyl- und -amyl-acetylen, auf anderen Wegen bereits erhalten worden sind²⁰⁾. Manchmal führt sie allein zum Ziel. Das ist z. B. der Fall bei den tertiären Acetylen-Alkoholen $(\text{R})(\text{R}')\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{CH}$, deren Hydroxyl die üblichen Wege, sowohl die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus geeigneten Halogeniden, wie auch die Darstellung einer Magnesiumverbindung und ihre folgende Umsetzung mit Halogen oder Bromcyan²¹⁾, verbauen dürfte. Den Halogen-Derivaten dieser Alkohole vom Typus $(\text{R})(\text{R}')\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{X}$ ist ein etwas breiterer Raum gewidmet, da sie sich als Träger wertvoller pharmakologischer Eigenschaften erwiesen haben. Bei den Angaben über die Schwierigkeit, die eine Acy-

¹⁷⁾ Wir rechnen damit, daß uns die ungestörte Durcharbeitung des Gebiets überlassen bleibt.

¹⁸⁾ Ein Zusatz von Kaliumstearat zu den wäßrigen Hypohalogenit-Lösungen hat sich als ein vorzüglicher Beschleuniger erwiesen.

¹⁹⁾ Die folgende II. Mitteilung behandelt die Anwendung der Methode auf Diacetylen.

²⁰⁾ Die betreffende Literatur findet sich im Versuchsteil.

²¹⁾ vergl. Grignard u. Perrichon, Ann. Chim. [10] 5, 1 [1925].

lierung dieser tertiären Alkohole bieten soll²²⁾, hat uns überrascht, wie leicht sie in Pyridin mit *p*-Nitro-benzoylchlorid zur Umsetzung zu bringen waren, so daß ihre Nitro-benzoate zu ihrer Charakterisierung gut geeignet sind.

Zwei Lücken hat schließlich die Darstellung der Chlor-propionsäure, Cl.C:C.COOH , und des Dichlor-acetylens, $\text{Cl.C:C.Cl}^{23)}$, ausgefüllt. Nach der Säure hat schon vor Jahren O. Wallach gesucht²⁴⁾; der dort eingeschlagene Weg, Kochen der Dichlor-acrylsäure, $\text{Cl}_2\text{C:CH.COOH}$, mit Baryt, kann aber nicht zum Ziele führen, weil die Acetylsäure unter diesen Bedingungen zum Teil in Kohlendioxyd und Monochlor-acetylen zerfällt, letzteres die Ursache der von Wallach beobachteten Explosionen, überwiegend aber durch Wasser-Aufnahme, die hier überraschend leicht erfolgt, in Malonsäure übergeht: $\text{Cl.C:C.COOH} \rightarrow [\text{Cl.C:(O).CH}_2.\text{COOH}] \rightarrow \text{COOH.CH}_2.\text{COOH}$. Die einmal isolierte Chlor-propionsäure krystallisiert prachtvoll und zeigt keinerlei Neigung zu freiwilligem Zerfall²⁵⁾. Nur wirkt sie stark ätzend und giftig; wir hatten an den Händen über sehr lästige, tieffressende und eiternde Wunden zu klagen, die nur langsam heilten und die wir der Wirkung der Säure zuschreiben müssen. Am Tierversuch erwies sie sich nach Versuchen, für die wir Hrn. Prof. Hesse zu danken haben, als schwerstes Gift²⁶⁾.

Die Darstellung des Dichlor-acetylens ist so oft versucht worden²⁷⁾, daß E. H. Ingold die Unbeständigkeit des Moleküls sogar theoretisch zu begründen sucht. Es entsteht durch Wechselwirkung von Acetylen mit Hypochlorit-Ion ganz glatt. Allerdings verlangt gerade diese Umsetzung einen besonders großen Überschuß an freiem Alkali, wie er in keinem anderen Fall, auch nicht bei der Chlorierung des Diacetylens, für den Eintritt der Reaktion Bedingung war²⁸⁾. Wir wissen dafür keine Erklärung. Jedenfalls kann keine Rede davon sein, daß Dichlor-acetylen, wie Ingold als Erklärung für seine vergeblichen Versuche annimmt, von freiem Alkali momentan reduziert wird. Das Chlorid ist eine farblose, bei $+32^\circ$ siedende Flüssigkeit, die allerdings bei der geringsten Berührung mit Sauerstoff unglaublich heftig explodiert; es zeigt sonst aber keinerlei auf eine besondere Zerfallsneigung deutende Eigenschaften und ist auch lichtbeständig. Seine Kon-

²²⁾ vergl. Sung Wouseng, Ann. Chim. [10] 1, 341 [1924], ferner Béhal, Bull. Soc. chim. France [4] 25, 473 [1919].

²³⁾ Zu dieser von uns bevorzugten symmetrischen Formulierung vergl. die folgende Arbeit über Dihalogen-diacetylene. Straus.

²⁴⁾ A. 203, 87 [1880].

²⁵⁾ Die von L. Kollek (Dissertat., S. 33) ausgesprochene entgegengesetzte Vermutung hat sich nicht bestätigt.

²⁶⁾ Nähere Angaben im Versuchsteil. — Brom-propionsäure ist, nach einer von Hrn. Geh. Rat Pohl vorgenommenen Prüfung am Kaninchen, ein ebenso schweres Nierengift, wie die nicht substituierte Propionsäure; vergl. B. 59, 1684 [1926].

²⁷⁾ s. u. a. Monneyrot, Bull. Soc. chim. France [3] 19, 499 [1898]; Davidson, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 399 [1918]; Ingold, Journ. chem. Soc. London 125, 1528 [1924]. Bei der von O. Ruff (Ztschr. anorgan. Chem. 99, 88 [1917]) als Kohlenstoffdichlorid, C_2Cl_2 bezeichneten Substanz, die nach dieser Formel auch in das Literatur-Register übergegangen ist, handelt es sich um Acetylen-dichlorid CHCl:CHCl (nach einer frdl. Mitteilung von Hrn. O. Ruff).

²⁸⁾ Damit erklärt sich vermutlich die Angabe von W. Dehn, Journ. Amer. chem. Soc. 33, 1598 [1911], daß Acetylen mit Hypochlorit nicht reagiert.

stitution ist durch die Überführung in Hexachloräthan, C_2Cl_6 , und das symmetrische Dichlor-tetrabrom-äthan, $Br_2CCl_2CClBr_2$, sichergestellt.

Als unsere Versuche abgeschlossen waren, fanden wir durch einen Zufall, daß das Dichlor-acetylen doch schon bekannt war. Böeseken und Carrière erhielten es beim Erhitzen von trichlor-acrylsaurem Barium: $(CCl_2 : CCl.COO)_2Ba \rightarrow 2C_2Cl_2 + BaCl_2 + 2CO_2$. Die Angabe befindet sich an einer schwer zugänglichen Stelle²⁹⁾ und ist auch in die deutschen Literatur-Zusammenstellungen nicht übergegangen; auch Ingold ist sie entgangen. Gleichzeitig mit uns haben dann auch E. Ott und W. Ottmeyer³⁰⁾ das Chlorid durch Destillation von Trichlor-äthylen über Ätzkali erhalten; die Methode ist nach ihren Angaben aber gefährlich und nicht zuverlässig. Die Arbeit der holländischen Forscher war ihnen ebenfalls unbekannt.

Es scheint sehr merkwürdig, daß diese Reaktionsfähigkeit des Acetylen mit Hypohalogeniten nicht längst gefunden wurde, zudem ja Hypochlorit vielfach zur Reinigung des aus Carbid entwickelten Gases Verwendung findet. Gelegentlich scheint sie sich aber doch bemerkbar gemacht zu haben, ohne allerdings genügend Beachtung zu finden. So beschreibt G. de Chalmot³¹⁾ ein unangenehm riechendes, an der Luft selbstentzündliches Öl, das er beim Einleiten von Acetylen in Hypobromit-Lösung erhielt und führt, ohne es näher zu untersuchen, diese Eigenschaften auf darin enthaltenes Monobrom-acetylen zurück. Es ist auch die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß die gefährlichen Explosionen, die beim Reinigen von Acetylen mit Hypochlorit gelegentlich beobachtet wurden³²⁾, auch auf Dichlor-acetylen zurückgehen können, und daß nur eine einmal zufällig erreichte größere und für seine Bildung genügend hohe Alkali-Konzentration dann als eigentliche Ursache anzusprechen ist.

Beschreibung der Versuche³³⁾.

Allgemeines.

Über die verwendeten Hypohalogenit-Lösungen ist folgendes zu sagen: Gehalts-Bestimmung, Berechnung und Verfolgung der Umsetzung geschah auf Grund jodometrischer Titration. Die Zusammensetzung ist durch Angabe der Normalität von KOCl bzw. KOBr und freiem KOH gegeben. Die Hypochlorit-Lösung bereiteten wir stets durch Einleiten von Chlor in ein abgemessenes Volumen eisgekühlte 12.5-proz. Kalilauge, bis Lackmus eben gebleicht wurde, und nachheriges Verdünnen mit dem gleichen Volumen Kalilauge doppelter Konzentration; sie enthielt demnach mindestens 4 Mol. freies KOH auf 1 Mol. KOCl, entsprechend einer 11.5-proz. Lösung. Da der Gehalt bei der angewandten Dosierung des Halogens etwas schwankend ausfiel (KOCl: 0.43—0.72-n.; KOH: 2.2—1.7-n.), ist die verwendete Konzentration bei den einzelnen Versuchen meist angegeben, obwohl nach unseren Beobachtungen der Verlauf der Versuche davon nicht merklich beeinflußt wurde. Die von uns meist verwendete Hypobromit-Lösung aus 25 ccm Brom, 180 g KOH und 800 ccm Wasser bei 0° bereitet, war im Mittel aus vielen Ansätzen, 0.55-n. an KOBr (= 7.4%) und 2-n. an freiem KOH, entsprechend 11.2% und schwankte um diesen Mittelwert so wenig (höchstens gelegentlich bis 0.51- und 0.6-n. an KOBr), daß Angaben über die Konzentration des Hypobromits bei den

²⁹⁾ Verslag. Akad. Wetenschappen, Amsterdam 22, 1186—1188 [1914].

³⁰⁾ W. Ottmeyer, Dissertat., München 1926.

³¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 19, 877 [1897].

³²⁾ s. bei J. H. Vogel, Das Acetylen [1911].

³³⁾ Ein Teil der hier mitgeteilten Versuche ist der Dissertation von Fr. Dipl.-Ing. Ruth Kühnel entnommen. Der Anteil der einzelnen Mitarbeiter ist durch die Anfangsbuchstaben der Namen gekennzeichnet. Über die von Hrn. Kollek ausgeführten Versuche vergl. dessen Dissertation, Breslau 1928. Straus.

einzelnen Versuchen nur gemacht werden, wenn Lösungen ganz anderer Zusammensetzung zur Anwendung kamen. An Tetrachlorkohlenstoff gibt eine solche Hypobromit-Lösung, wie wir besonders feststellten, beim Durchschütteln keine unterbromige Säure ab; werden Spuren mitgerissener wäßriger Flüssigkeit durch Filtration über Papier oder gefrittetes Glas entfernt, so wird angesäuerte Jodkalium-Stärke-Lösung nicht gebläut. Petroläther, Äther und Benzol, die wir gelegentlich als Verdünnungsmittel verwandten, wurden bei vielstündigem Schütteln mit der verwendeten Hypobromit-Lösung nicht angegriffen.

Dichlor-acetylen, $\text{Cl}_2\text{C}:\text{C}:\text{Cl}_2$ (Ko.).

In diesem Falle muß der Überschuß an freiem Alkali noch gesteigert werden; man verdünnt mit dem doppelten Volumen 25-proz. Kalilauge.

Die Konzentration an freiem Alkali spielt hier eine deutliche Rolle: Leitete man Acetylen unter Eiskühlung in die Hypochlorit-Lösung, ohne daß dieser nachträglich freies Alkali zugesetzt war, so traten heftige Explosionen auf; sie blieben aus, wenn man mit dem gleichen Volumen 12.5-proz. Kalilauge verdünnt hatte, eine weitere Einwirkung war aber noch nicht festzustellen. Diese machte sich durch den Geruch, durch leichte Trübung und das eigentümliche Knistern (vergl. später) erst bemerkbar, wenn die Menge des nachträglich zugesetzten Alkalis das gleiche Volumen 25-proz. Lauge betrug.

Die verwendete Apparatur bestand aus einem Reagierrohr A (ca. 150 ccm Inhalt) mit Ansatz, das in doppelt-durchbohrtem Gummistopfen einen Tropftrichter und eine Gaszuführungsröhre mit gefritteter Glasplatte trug. Angeschlossen war durch ein mit Watte und Chlorcalcium gefülltes Rohr ein Kondensationsrohr B mit Kühlbad. Stickstoff und Acetylen waren durch ein T-Stück auf die gleiche Zuleitung vereinigt³⁴⁾. Die Hypochlorit-Lauge (ca. 30 ccm) wird mit Eis gekühlt; man verdrängt jegliche Luft sorgfältig durch Stickstoff und stellt dann den Acetylen-Strom an, während der Stickstoff wohl etwas gedrosselt, aber ja nicht ganz abgestellt werden darf.

Das Dichlor-acetylen scheidet sich als farbloses Öl ab. Nach beendeter Einwirkung treibt man im nun wieder lebhafteren Stickstoffstrom in die mit CO_2 -Aceton gekühlte Vorlage B über, wo es sich in farblosen, verfilzten, langen Nadeln abscheidet. Schmp. (Pentan-Thermometer im Kühlbad) -66 bis -64.2° . Sdp.₇₄₈ $+32$ bis $+33^{\circ}$, bestimmt nach Siwoloboff; die Substanz wurde hierzu in eine zweite, zu einer passenden Capillare ausgezogene und ebenfalls stickstoff-gefüllte Vorlage übergetrieben.

Dichlor-acetylen explodiert bei Berührung mit Luft außerordentlich heftig, ebenso schon bei mäßigem Erhitzen. Erzeugt man in Hypochlorit-Lösungen durch kurzes Einleiten von Acetylen leichte Trübungen und schüttelt mit Luft, so bewirken kleine Teilexplosionen ein sehr charakteristisches Knistern, im Dunkeln deutliche Funkenbildung; hat sich beim Stehen genügend Dichlor-acetylen-Dampf im Raume über der Flüssigkeit gesammelt, so schlägt beim Schütteln eine lange Stichflamme mit pfeifendem Geräusch aus dem Reagierrohr. Der mit den Dämpfen des Chlorids beladene Stickstoffstrom bildet beim Austritt in Luft dicke, weiße, widerlich phosgen-ähnlich riechende Nebel. Beim Einleiten in (halogen-freie) Nosvay-Lösung entsteht zunächst eine gelbe Trübung, die rasch zunimmt und orangefarben wird; nach etwa 10 Min. ist sie in rotbraunes Acetylen-kupfer übergegangen; das Filtrat gibt starke Halogen-Reaktion. Mit Silbernitrat

³⁴⁾ Eine Skizze der Apparatur findet sich in der Dissertation von Leo Kollek, Breslau 1928, S. 64.

in Wasser oder Alkohol entstehen weiße, käsige, mehr oder weniger lichtempfindliche Niederschläge, die vermutlich Gemenge von Silber-acetylen mit Chlorsilber darstellen; bei Ammoniak-Gegenwart blieben sie aus.

Gegen starke Belichtung (Magnesiumband in 15 cm Entfernung) scheint das Dichlor-acetylen unempfindlich. Wurde das Chlorid aus der Vorlage in Tetrachlorkohlenstoff übergetrieben und mit stark überschüssiger Chlor-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 9 Stdn. umgesetzt, so blieb im Rückstand Hexachlor-äthan in weißen Krystallen. Schmp. (im zugeschmolzenen Röhrchen) 187^{0,35}), Mischprobe.

Beim Einleiten in Brom-Wasser fällt ein Öl, das nach längerem Stehen unter der überschüssigen Bromlauge zu Krystallen von 1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan, $\text{Cl}_2\text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{Cl}$, erstarrte. Schmp. aus Alkohol 209—210⁰ (ab 200⁰ Gelbfärbung, Schmelze rotbraun, im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt³⁶).

0.1108 g Sbst.: 0.2781 g AgCl + AgBr = 0.2309 g AgCl .
 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$. Ber. Cl_2Br_4 94.21, Cl 17.11, Br 77.10. Gef. Cl_2Br_4 94.46, Cl 17.62, Br 76.53.

Dibrom-acetylen, $\text{Br}_2\text{C}:\text{C} \cdot \text{Br}$ (Ko.).

Man benutzt die zur Darstellung der Chlorverbindung beschriebene Apparatur³⁷). Die Hypobromit-Lösung war 0.5-n. = 6.85% und nur 0.2-n. für freies KOH. Diese etwas abweichenden Konzentrations-Verhältnisse sind zwar von uns hier stets beibehalten worden, sie sind aber für die Reaktion nicht wesentlich und waren für diese zeitlich den Anfang der Untersuchung bildenden Versuche rein zufällig gewählt. Die geringe Alkalinität der Lösung bezeichnet dafür um so deutlicher den Unterschied mit der Einwirkung des Hypochlorits. Beim Einleiten von Acetylen trübt sich die Lösung sofort; die Reaktion ist beendet, wenn das schwere Öl klar abgesetzt ist. Treibt man das sehr flüchtige Bromid in die auf -40⁰ eingekühlte Vorlage, so erstarrt es in schönen, weißen Nadeln. Schmp. -25 bis -23⁰, bis -26⁰ wieder erstarrt³⁸). Das Explodieren bei der Berührung mit Luft mußten wir auch bei diesen recht reinen Präparaten feststellen; auch bei der Destillation einer größeren Menge im Stickstoffstrom unter gewöhnlichem Druck begegnete Hr. Hauptmann eine sehr heftige Explosion, trotzdem Luft-Zutritt so gut wie ausgeschlossen schien.

Überführung in 1.1.2.2-Tetrabrom-äthylen, $\text{Br}_2\text{C}:\text{CBr}_2$: Elementares Brom reagiert mit dem unter Wasser befindlichen Bromid äußerst heftig, es können bei größeren Mengen sogar Explosionen auftreten³⁹). Man verdünnt daher beiderseits mit Chloroform, läßt unter Wasser 12 Stdn. stehen, entfernt überschüssiges Brom und Wasser in üblicher Weise und

³⁵) Städcl, B. 11, 1738 [1878].

³⁶) Der von Swarts, C. 1899, I 588, angegebene Schmp. 191⁰ konnte nicht bestätigt werden, da die Substanz im offenen Röhrchen, ähnlich wie Hexachlor-äthan, ohne zu schmelzen, verdampfte.

³⁷) Eine etwas kompliziertere Anordnung für größere Mengen, die das Auswaschen, Abtrennen, Trocknen und Abfüllen des Bromids unter Stickstoff und unter Verzicht auf Äther gestattet, mit dem es sehr flüchtig ist, findet sich in der Dissertation von Heinrich Hauptmann, Breslau 1930, S. 52.

³⁸) Nach Versuchen von Hr. Heinrich Hauptmann a. a. O., S. 53.

³⁹) vergl. Lemoult, Compt. rend. Acad. Sciences 136, 1334 [1903]; Bull. Soc. chim. France [3] 33, 196 [1902].

bringt an der Pumpe zur Trockne. Große Krystallblätter vom Schmp. 55–57⁰⁴⁰). Ausbeute 6 g = 89% d. Th., auf das verwendete Hypobromit berechnet. Mit Jod entsteht unter genau den gleichen Versuchs-Bedingungen 1.2-Dibrom-1.2-dijod-äthylen, Br.(J)C:C(J).Br⁴¹), Schmp. (des Rohproduktes) 93⁰. Isoliert 7.2 g = 82.5% d. Th.

Chlor-propionsäure, Cl.C:COOH (H.).

20 g Propionsäure wurden mit der berechneten Menge 10-proz. Kalilauge neutralisiert, auf 0⁰ gekühlt und in 545 ccm ebenfalls eisgekühlte Hypochlorit-Lösung (0.53-n. KOCl, 2.1-n. KOH = 1 Mol.) eingegossen. Nach 5 Min. waren bereits über 80% des Hypochlorits verbraucht; nach 20 Min., spätestens 25 Min., ist aufzuarbeiten. Man übersäuert unter Innenkühlung mit der ungefähr berechneten Menge gut gekühlter, nicht zu verdünnter Schwefelsäure, sättigt mit Natriumsulfat und äthert 4–5-mal rasch aus. Beim Ansäuern beobachtet man regelmäßig eine schwache Gasentwicklung; die Bläschen zerplatzen an der Oberfläche mit knisterndem Geräusch, besonders hübsch zu beobachten, wenn man eine Probe heftig mit Luft schüttelt, enthalten also offenbar etwas Monochlor-acetylen; es kann aber nur sehr wenig sein, da Explosionen nie vorgekommen sind. Immerhin empfiehlt es sich, rasch mit Äther zu überschichten. Die über Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung der Säure wird im Vakuum zur Trockne gesaugt; den rasch krystallisierenden Rückstand befreit man auf Ton im nicht evakuierten Exsiccator von anhaftendem Öl. Ausbeute 5.8 g. Starke Verluste sind dadurch bedingt, daß die Säure im Vakuum sehr flüchtig ist, ihre leichte Löslichkeit auf der anderen Seite vollständige Entfernung des Äthers verlangt. Aus Petroläther (Sdp. bis 40⁰), der kalt nur wenig löst, krystallisiert sie in prachtvollen, farblosen, schön ausgebildeten, derben Individuen, die häufig zu prismatischen Gebilden verwachsen. Schmp. 69–70⁰.

0.1910 g Sbst.: 0.2421 g CO₂, 0.0201 g H₂O. — 0.1596 g Sbst.: 0.2208 g AgCl.

C₃H₅O₂Cl. Ber. C 34.46, H 0.96, Cl 33.94. Gef. C 34.57, H 1.17, Cl 34.22.

Die Säure rötet auch in verd. Lösung Tropäolin und bläut Kongo. Im Gegensatz zu Propionsäure erzeugt ein Tropfen in Ilosvay-Lösung keine gelbe Fällung, auch nicht auf Zusatz verd. Essigsäure; doch muß man damit rechnen, daß gelegentlich diese Unterscheidungs-Reaktion versagt und beide Säuren sich gleich verhalten. Beim Kochen entsteht aus beiden rotes Acetylen-kupfer.

Bei der pharmakologischen Prüfung am Kaninchen bewirkten nach Angaben von Hrn. Prof. Hesse 80 mg/kg des Natriumsalzes, subcutan gegeben, nach 2 Stdn. stärksten Durchfall; das Tier lag auf der Seite und war nach einer weiteren Stunde tot. Magen- und Darmgefäße zeigten stärkste Hyperämie, die Schleimhaut des Darms war leicht gerötet.

Zu unserer großen Überraschung ist die einmal isolierte Säure viele Monate haltbar. Zerfall in Monochlor-acetylen und Kohlendioxyd erfolgte aber rasch, als wir 1.5 g mit 5.1 g (= 2 Mol.) Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser in einer Wasserstoff-Atmosphäre 1 Stde. kochten. Schon nach 5 Min. war in vorgelegter Ilosvay-Lösung ein starker roter Niederschlag entstanden, und als wir die Gase statt dessen auf einem Zweigweg

⁴⁰) H. Biltz B. 35, 1530 [1902].

⁴¹) Nef, A. 298, 354 [1897], gibt für die reine Substanz 95⁰ an.

durch Brom-Chloroform-Lösung in zwei Zehn-Kugel-Röhrchen leiteten, waren als ihr Rückstand 0.2 g 1.1.2.2-Tetrabrom-1-chlor-äthan, $\text{Br}_2\text{CH}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{Cl}$, zu isolieren. Schmp. 32—32.5°, Mischprobe. Die wäßrige Lösung erstarrte zu einem Brei von malonsaurem Barium, aus dem mit Säure und Äther 0.4 g Malonsäure erhalten wurden. Schmp. 133—134°, Mischprobe.

Die für diese Zersetzung gewählten Bedingungen sind die gleichen, mit denen O. Wallach⁴²⁾ die Darstellung der Säure aus Dichlor-acrylsäure, $\text{Cl}_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, vergeblich versuchte und erklären den Mißerfolg. Wir überzeugten uns, daß Dichlor-acrylsäure (1.5 g) bei der gleichen Behandlung (nur mit 2 $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$) unter genau gleichen Erscheinungen 0.1 g Tetrabrom-chlor-äthan vom Schmp. 31—32° und 0.35 g Malonsäure (Schmp. 134—134.5°) lieferte.

Der im vorangehenden unter dem Einfluß siedender Barytlaug beobachtete Übergang in Malonsäure erfolgt auch schon in der Kälte beim Stehen einer alkalischen Chlor-propionsäure-Lösung. Als ein, wie beschrieben, hergestellter Ansatz zur Chlorierung von 5 g Propionsäure erst nach 3 Tagen aufgearbeitet wurde, gab er 6.7 g eines krystallinischen Rückstandes, aus dem einfaches Anreiben mit Petroläther 4.2 g reine Malonsäure zu isolieren gestattete. Schmp. 132—133°, Mischprobe. Die Malonsäure-Bildung erklärt die betonte Notwendigkeit des sofortigen Aufarbeitens der Chlor-propionsäure-Ansätze, ferner die Beobachtung, daß Propionsäure, wenn auch wesentlich langsamer, weitere Moleküle Hypochlorit verbraucht⁴³⁾; dabei gestattet die quantitative Verfolgung des Hypochlorit-Verbrauchs den Schluß, daß mit 2 Mol. immerhin schon eine Überlagerung der beiden Reaktionen Platz greift.

β, β -Dichlor-acrylsäure, $\text{Cl}_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$: 5 g Propionsäure wurden, wie beschrieben, in Chlor-propionsäure übergeführt und nach Zugabe von 300 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der mit Natriumsulfat gesättigten Lösung isolierte 5-maliges Ausäthern 7.8 g β, β -Dichlor-acrylsäure vom Schmp. 70—72.5°. Die Säure ist, allerdings unter starken Verlusten, durch Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. bis 40°) zu reinigen, aus dem sie bei starkem Einkühlen in zentimeterlangen, radial angeordneten Nadeln anschießt, sie ist aber bei ihrer auffallenden Flüchtigkeit im Vakuum nur schwer von anhafterdem Lösungsmittel zu befreien. Am reinsten, in langen, seidigen Nadeln, erhält man sie durch Sublimation bei Wasserbad-Temperatur. Schmp. 76—77°.

0.1266 g Sbst.: 0.1193 g CO_2 , 0.0190 g H_2O . — 0.1390 g Sbst.: 0.2833 g AgCl .

$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$. Ber. C 25.54, H 1.43, Cl 50.32. Gef. C 25.70, H 1.68, Cl 50.32.

Entstehung von Dichlor-acrylsäure wurde auch aus mit Schwefelsäure angesäuerten und dann erwärmten Ansätzen auf Chlor-propionsäure als Folge des starken Chlorkalium-Gehalts der Lösungen festgestellt.

Brom-propionsäure, $\text{Br}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{COOH}$ (Ko.).

Wir tropften die Lösung von 10 g Propionsäure in 80 ccm 10-proz. Kalilauge unter Turbinieren bei 0° in 215 ccm Hypobromit-Lösung (0.66-n. KOBBr , 0.27-n. KOH , entsprechend 1 Mol. KOBBr), die dabei völlig

⁴²⁾ A. 208, 87 [1880].

⁴³⁾ Über die Bildung von Dichlor-malonsäure auf diesem Wege wird später berichtet werden; auf ihre Spaltung ist auch die Bildung der von L. Kollek (Dissertat., S. 74) bei dieser Reaktion isolierten Dichlor-essigsäure zurückzuführen.

entfärbt wurden, übersäuerten unter guter Kühlung mit Schwefelsäure⁴⁴⁾ und extrahierten im Steudelschen Apparat 40 Stdn. mit Äther⁴⁵⁾; die wäßrige Lösung enthielt dann nur noch unbedeutende Mengen organischer Substanz, die zum Teil aus Malonsäure bestand. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und kann unbedenklich auf dem Wasserbade konzentriert werden, wenn die letzten Anteile bei Zimmer-Temperatur abgesaugt werden. Der Rückstand (20.7 g) krystallisierte im Vakuum bald und wurde in der Weise 3-mal mit 250 ccm heißem Petroläther (Sdp. 40–60°) ausgezogen, daß die Mutterlaugen der in der Kälte abgeschiedenen Krystalle jeweils zu neuem Auszug dienten; 2.6 g eines braunen, stechend riechenden Öls blieben ungelöst, an krystallisierter Säure wurden 15.6 g = 74 % d. Th. erhalten. Rein weiße Nadeln aus Petroläther (Sdp. 40–60°). Schmp. 84–86°; dabei sublimiert ein Teil.

0.1349 g Sbst.: 0.1200 g CO₂, 0.0118 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 0.1768 g AgBr⁴⁶⁾.
C₃H₃O₂Br. Ber. C 24.18, H 0.68, Br 53.60. Gef. C 24.26, H 0.98, Br 53.59.

Den angegebenen Schmelzpunkt zeigt die Säure erst nach sorgfältigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, frische Präparate schmelzen stets unscharf und tiefer, da ein niedrig schmelzendes Hydrat zu existieren scheint; wenigstens zerfließt die hygroskopische Säure an der Luft, wird aber dann wieder fest. Der Schmelzpunkt fällt mit der Angabe von Hill⁴⁷⁾ zusammen, der allerdings für seine auf anderem Wege gewonnene Säure stimmende Analysenwerte nicht erhalten konnte; auch die übrigen Angaben dieses Autors konnten wir bestätigen. Ergänzend sei angefügt, daß die Säure mit Hlosvay-Lösung erst allmählich eine gelbe Fällung gibt, die beim Erwärmen in braunes Acetylen-kupfer übergeht.

Durch Brom-Addition an unsere Säure in Chlorotorm-Lösung erhielten wir quantitativ α , β , β -Tribrom-acrylsäure; farblose, prismatische Krystalle aus Petroläther (Sdp. 60–80°) vom Schmp. 116–118°⁴⁸⁾. Die nach den Angaben von Hill⁴⁹⁾ dargestellte Molekülverbindung mit α , β -Dibrom-acrylsäure (Schmp. 84–86°) schmolz bei 103–104°⁵⁰⁾.

symm. Brom-phenyl-acetylen, C₆H₅.C:C.Br⁵¹⁾ (H.).

10 g frisch destilliertes Phenyl-acetylen wurden mit 136 ccm Hypobromit-Lösung (= 1 Mol., 0.725-n. KObR, 0.82-n. KOH), der wir zur besseren Emulgierung 10 ccm einer 1-proz. Kaliumstearat-Lösung zusetzten,

⁴⁴⁾ Monobrom-acetylen haben wir dabei nie beobachtet (s. die Erscheinungen bei der Einwirkung von Hypochlorit).

⁴⁵⁾ Bei der Darstellung der Brom-propionsäure waren wir noch nicht dazu übergegangen, das Fortschreiten der Reaktion titrimetrisch zu verfolgen; ein weniger vorsichtiges Vorgehen, ähnlich wie es vorangehend für die Darstellung der Chlor-propionsäure beschrieben wurde, scheint durchaus möglich und könnte für die Ausbeute sogar günstig sein. Auch ist die Beschränkung auf 5-maliges Ausäthern möglicherweise für die rasche Gewinnung eines schönen Produkts vorteilhafter.

⁴⁶⁾ Nach Carius; beim Erhitzen mit Kalk erfolgen heftige Explosionen.

⁴⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 3, 121 [1881/1882].

⁴⁸⁾ a. a. O., S. 178.

⁴⁹⁾ ebenda S. 122.

⁵⁰⁾ Über Einzelheiten dieser zur sicheren Identifizierung der Säure durchgeführten Versuche vergl. die Dissertation von I. Kollek (Breslau, 1928, S. 73). Dort finden sich auch Angaben über eine etwas abgeänderte Darstellung der Dibrom-acrylsäure.

⁵¹⁾ vergl. J. Nef, A. 308, 312–316 [1899].

auf der Maschine geschüttelt. Unter leichter Erwärmung waren in 20 Min. 0.75 Mol., nach 50 Min. etwa 0.9 Mol. Hypobromit verbraucht; die Reaktion geht, wohl eine Folge des stark vermehrten spezif. Gewichts des Öls, nur sehr langsam weiter, so daß wir sie nach 1½ Stdn. abbrachen. Das wie üblich mit Äther isolierte, ölige Reaktionsprodukt, 87.7% des berechneten Bromphenyl-acetylen, ging praktisch ohne Vorlauf bei 88–89° (p = 13 mm) farblos über; im Kolben blieb das bereits von Nef beschriebene Polymere.

0.1630 g Sbst.: 0.1697 g AgBr. — C₈H₆Br. Ber. Br 44.16. Gef. Br 44.30.

Zur sicheren Identifizierung stellten wir nach den Angaben von Nef das Dijodid her (Schmp. 63–64°) und führten eine weitere Probe mit konz. Schwefelsäure in ω-Brom-acetophenon über (2.10 g aus 6.5 g Bromid; Sdp.₁₁ 127–133°, erstarrend und nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 50–51° schmelzend; Mischprobe).

Bleibt bei der Bromierung des Phenyl-acetylen das Emulgierungsmittel weg, so geht die Umsetzung deutlich langsamer (Hypobromit-Verbrauch nach 20 Min. nur 0.45 Mol., nach 55 Min. 0.8 Mol.). Ausbeute und Reinheit des Produktes waren aber unverändert.

1-Brom-heptin-(1), CH₃. [CH₂]₄. C:C.Br⁵² (H.).

Das verwendete Heptin, Sdp.₇₆₄ 98.5–101.5°, war aus technischem Heptin⁵³) sorgfältig herausdestilliert, enthielt aber, wie bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung festgestellt wurde, noch isomere Heptine, die auf diesem Wege nicht abzutrennen sind. 20 g wurden mit 290 ccm Hypobromit-Lösung (0.72-n. KOBr, 0.82-n. KOH, 2 Mol. = 284 ccm) nach Zugabe von 50 ccm 1-proz. Kaliumstearat-Lösung auf der Maschine geschüttelt. Trotz des reichlichen Zusatzes an Emulgierungsmittel, das auch in diesem Falle die Geschwindigkeit deutlich vergrößerte, verlief die Umsetzung viel langsamer als mit Phenyl-acetylen (Verbrauch nach 45 Min. 0.12 Mol., nach 2½ Stdn. 0.4 Mol., nach 7¼ Stdn. 0.74 Mol.) und wurde nach 9½ Stdn. (Verbrauch 0.8 Mol.) unterbrochen. Wir sammelten das Öl mit Petroläther (Sdp. bis 40°), trockneten und destillierten den Rückstand im Vakuum. Ein recht erheblicher, bereits stark brom-haltiger Vorlauf hing wohl mit Resten von Petroläther und unbromierten Kohlenwasserstoffen zusammen; durch seine Aufarbeitung ließe sich die Ausbeute wohl wesentlich erhöhen. Isoliert wurden 18 g (= 50% d. Th.) reines Brom-heptin. Sdp.₁₃ 57–57.5°. Sdp.₇₅₈ 164–165° (unkorr.). Gef. Br 46.12%, statt ber. 45.67%.

Beim Arbeiten mit dem gebromten Kohlenwasserstoff beobachteten wir auffallende Ermüdungs-Erscheinungen. Nach einem von Prof. Dr. Hesse angestellten Versuch bewirkten 0.2 ccm, per os gegeben, an einem 3.5 kg schweren Hunde ¼-stdg. mittleren Schlafzustand.

Dialkyl-bromäthynyl-carbinole, (R)(R')C(OH).C:C.Br (Kü.).

Für die Überlassung der als Ausgangsmaterial dienenden brom-freien tertiären Acetylen-alkohole⁵⁴) sind wir dem Werk Elberfeld der I.-G. Farbenindustrie zu großem Dank verpflichtet.

⁵²) Grignard u. Perrichon, Ann. Chim. [10] 5, 9 [1925].

⁵³) Wir haben für seine Überlassung dem Werk Elberfeld der I.-G. Farbenindustrie zu danken.

⁵⁴) s. Friedländer, Fortschr. Teerfarben-Fabrikat. 12, 551 u. folgende [1914]; ferner die Zusammenstellung der Literatur bei Sung Wouseng, Ann. Chim. [10] 1, 341 [1924], und bei Locquin, Revue gen. Sciences pures appliquées 35, 170 [1924].

Die Alkohole wurden, wo nichts Besonderes angegeben, ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels, mit einer Hypobromit-Lösung der üblichen Konzentration auf der Maschine geschüttelt; die Umsetzung verläuft sehr rasch und ist meist nach 30 Min. beendet; titrimetrische Kontrolle ist anzuraten. Verwendet man jedoch nur die genau für 1 Mol. berechnete Menge Hypobromit, so kommt sie praktisch nach einem Umsatz von 90—95% zum Stillstand, da die sich bildenden schweren Öle mit der stark verdünnten Hypobromit-Lösung nur sehr langsam ausreagieren; man erhält dann im Vorlauf unverändertes Ausgangsmaterial. Wir fanden es daher am zweckmäßigsten, von vornherein 0.5—1 Mol. Hypobromit im Überschuß zu verwenden. Eine weitere Brom-Aufnahme, die wir gelegentlich feststellten, ist, wenn man so früh abbricht, derart unbedeutend und verläuft gegenüber der Hauptreaktion so langsam, daß sie bei der Aufarbeitung nicht stört und die praktisch quantitative Ausbeute kaum beeinträchtigt. Die gebromten Alkohole wurden in üblicher Weise mit Äther oder Petroläther abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert.

a) Dimethyl-bromäthynyl-carbinol (1-Brom-3-methyl-butin-1-ol-3) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{Br}$ (Kü.).

Farbloses Öl vom Sdp.₁₅ 68°.

0.1271 g Sbst.: 0.1713 g CO₂, 0.0468 g H₂O.

C₅H₉OBr. Ber. C 36.81, H 4.33. Gef. C 36.76, H 4.11.

$d_4^{20} = 1.4577$, $d_4^{25} = 1.4505$ ⁵⁵).

b) Methyl-äthyl-bromäthynyl-carbinol (1-Brom-3-methyl-pentin-1-ol-3) (R = CH₃; R' = C₂H₅) (Kü.)

bildet ein farbloses Öl. Sdp._{14.5} 76.5°; $d_D^{20} = 1.3849$, $d_D^{25} = 1.3783$.

0.1181 g Sbst.: 0.1766 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 0.1383 g AgBr.

C₈H₉OBr. Ber. C 40.68, H 5.13, Br 45.16. Gef. C 40.78, H 5.21, Br 45.27.

c) Diäthyl-bromäthynyl-carbinol (1-Brom-3-äthyl-pentin-1-ol-3) (R und R' = C₂H₅) (Kü.).

Farbloses Öl, Sdp._{14.5} 87°, von charakteristischem, schwer zu beschreibendem Geruch und etwas brennendem Geschmack; es erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 16—17.5°.

0.1217 g Sbst.: 0.1969 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 0.1177 g AgBr. — 0.3056 g Sbst.: 35.5 ccm CH₄ (0°, 760 mm)⁵⁶).

C₇H₁₁OBr. Ber. C 43.98, H 5.81, Br 41.84, CH₄ 35.25. Gef. C 44.06, H 5.77, Br 41.95.

Das, wie im folgenden unter e) beschrieben, dargestellte *p*-Nitro-benzoat krystallisiert aus stark gekühltem Methylalkohol in gelblichen Nadeln. Schmp. 75.5—76°.

0.1241 g Sbst.: 0.2254 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 4.2 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1092 g Sbst.: 0.0599 g AgBr.

C₁₄H₁₄O₄NBr. Ber. C 49.41, H 4.15, N 4.12, Br 23.50.

Gef. „ 49.54, „ 4.08, „ 4.31, „ 23.34.

⁵⁵) Die optischen Konstanten dieses und einiger der im folgenden beschriebenen Alkohole werden in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

⁵⁶) Nach Zerewitinoff. Das brom-freie Diäthyl-äthynyl-carbinol (0.1388 g) gab bei gleicher Behandlung 26.25 ccm CH₄ statt ber. 27.75 ccm; es hatte also nur das Hydroxyl, nicht der endständige Wasserstoff des Äthynyls reagiert.

Das *p*-Nitro-benzoat des ungebromten Alkohols schmilzt bei 54–57.5°, und krystallisiert aus Methylalkohol oder Petroläther.

0.1138 g Sbst.: 0.2678 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 5.15 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.34, H 5.79, N 5.36. Gef. C 64.18, H 5.70, N 5.33.

d) Methyl-tertiärbutyl-bromäthynyl-carbinol (R = CH₃, R' = —C(CH₃)₃) (H.)

Zur Umsetzung mit Hypobromit wird der bromfreie Alkohol (Sdp.₁₁ 43–44°) mit dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt, da sich sonst bald eine halb feste Masse bildet, die nur langsam zu Ende reagiert. Sdp._{14.5} 89°; das farblose Öl erstarrt rasch zu einer weißen Krystallmasse. Schmp. 38–39°. Einzelne Individuen sind rautenförmig und dicktafelig; man erhält sie am sichersten durch Sublimation im Hochvakuum, die langsam schon bei Zimmer-Temperatur erfolgt. Der Körper ist auch in reinem Sauerstoff nicht autoxydabel.

0.1309 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 0.1144 g AgBr.

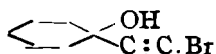
C₈H₁₃OBr. Ber. C 46.83, H 6.39, Br 38.98. Gef. C 46.90, H 6.27, Br 38.79.

Die experimentelle Behandlung des gebromten Alkohols wurde recht erschwert durch seine überraschend ausgeprägte Fähigkeit, auch Spuren von Wasser sehr rasch aufzunehmen und ein Halbhydrat⁵⁷⁾ 2C₈H₁₃OBr + H₂O zu bilden, das bei 52–52¹/₂° schmilzt; die Schmelze erscheint durch das abgeschiedene Wasser zunächst gleichmäßig getrübt und klärt sich, je nach der Raschheit des Erhitzens, um 100° herum. Die Wasser-Aufnahme erfolgt bereits quantitativ, wenn man die Krystalle des wasser-freien Alkohols 5–10 Min. in der Reibschale pulvert; so ist die Analysen-Substanz dargestellt. Schon das übliche Pulvern zur Schmelzpunkts-Bestimmung bedingt durch teilweise Hydratbildung unscharfe und zu hohe Schmelzpunkte der wasser-freien Substanz; als geeignete Gegenmaßregel hat sich das Ausführen der Operationen in einem größeren Gefäß bei raschem Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd aus der Bombe bewährt.

0.1140 g Sbst.: 0.1875 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 0.1005 g AgBr.

2(C₈H₁₃OBr) + H₂O. Ber. C 44.85, H 6.59, Br 37.34. Gef. C 44.86, H 6.39, Br 37.22.

Das Halbhydrat krystallisiert aus verd. Methylalkohol in langen Nadeln; bei 12-stdg^o Stehen im Vakuum über Chlorcalcium wird das Wasser nicht abgegeben. Destilliert man es im Vakuum, so findet bei etwa 50° Badtemperatur ein lebhaftes Aufsieden statt, in der gekühlten Vorlage kondensiert sich Wasser, gleichzeitig überziehen sich die Gefäßwände mit federförmig angeordneten Nadelchen des Halbhydrats. Mit diesem Verhalten hängt es zusammen, daß bei der Destillation Hydrat enthaltender Präparate des gebromten Alkohols die erste Fraktion je nach ihrer Abgrenzung mehr oder weniger durch Halbhydrat verunreinigt zu sein pflegt, während die folgenden bei gleichem Siedepunkt aus dem wasser-freien Alkohol bestehen.

e) 1-Bromäthynyl-cyclohexanol-(1). 

Der bromfreie Alkohol ist in diesem Falle fest⁵⁸⁾ und wird nur langsam in dem Maße angegriffen, wie die beginnende Umsetzung ihn verflüssigt; man

⁵⁷⁾ Nach den Angaben Sung Wousengs, Ann. Chim. [10] 1, 362 [1924], bildet auch der zugehörige brom-freie Alkohol ein Hydrat von höherem Schmelzpunkt als die wasser-freie Substanz; es ist aber nicht festgestellt, ob ebenfalls ein Halbhydrat vorliegt.

⁵⁸⁾ s. auch Rupe, Helv. chim. Acta 11, 453 [1929].

verflüssigt ihn deshalb zweckmäßig mit niedrig siedendem Petroläther. Die Einwirkung des Hypobromits verläuft dann mit der üblichen Geschwindigkeit.

Wir haben uns in diesem besonderen Falle, da uns das Material reichlich zur Verfügung stand, nochmals überzeugt, daß die Konzentration an freiem Alkali in sehr weiten Grenzen geändert werden kann, indem wir einmal nur die auf das Brom berechnete Menge anwandten, freies Alkali praktisch also vermieden, auf der andern Seite bis zu ca. 4.2-facher Normalität an freiem Alkali hinaufgingen, also in einer ca. 23-proz. Lauge umsetzten; auf Geschwindigkeit und Reinheit des Produkts war ein Einfluß nicht festzustellen. Man nimmt in Petroläther auf; aus der stark konzentrierten Lösung kristallisiert der gebromte Alkohol in großen, durchsichtigen Prismen; man dekantiert und wäscht mit eiskaltem Petroläther. Werden die Mutterlaugen nach diesem Schema bis zu Ende aufgearbeitet, so lassen sich 94–95% an praktisch reinem Alkohol isolieren. Schmp. 55.5–56.5°. Siedp.₁₂ 113.5–114°. Sdp._{0.3–0.4} 89–90°. Hochvakuum ist vorzuziehen, da sonst stets ein kleiner zersetzter Rückstand (2–3%) bleibt.

0.1246 g Sbst.: 0.2163 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 0.1094 g AgBr. — 0.3093 g Sbst.: 34.1 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₈H₁₁OBr. Ber. C 47.27, H 5.46, Br 39.37, CH₄: 34.10 ccm.

Gef. „ 47.35, „ 5.39, „ 39.59, „ 34.10 „

Der Alkohol riecht campher-ähnlich; der scharfe Geruch frisch destillierter Präparate scheint nach einigem Stehen der gepulverten Substanz zu verschwinden. Ein Phenyl-*i*-cyanat war auch in der Wärme nicht zu erhalten. Dagegen bildet sich leicht das *p*-Nitro-benzoat: man löst 5 g des gebromten Alkohols in 25 ccm trockenem Pyridin, versetzt mit 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in 30 ccm gereinigtem Chloroform und läßt 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Arbeitet man in üblicher Weise auf, so erhält man den Ester aus seiner ätherischen Lösung zunächst als Öl, das beim Anreiben mit Methylalkohol rasch erstarrt und daraus in dicken, schwach gelblichen, harten, unregelmäßig angeordneten Prismen kristallisiert. Schmp. 90.5–91°. 10-proz. methylalkohol. Kali spaltet in gelinder Wärme in wenigen Augenblicken in die Komponenten, ohne das Halogen anzugreifen (Schmp. des Alkohols: 54.5–56°, Schmp. der Säure: 234–236°; Mischprobe).

0.1257 g Sbst.: 0.2369 g CO₂, 0.0494 g H₂O, 0.0287 g Br (nach Dennstedt). — 0.3004 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 745 mm).

C₁₅H₁₄O₄NBr. Ber. C 51.13, H 4.01, N 3.98, Br 22.70.

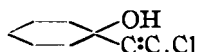
Gef. „ 51.41, „ 4.10, „ 4.14, „ 22.81.

Die Reduktion der Nitrogruppe erfolgt glatt nur mit Titantrichlorid (von Eisessig-Zinkstaub wird auch das Brom herausgenommen): die kochend heiße Lösung von 5 g Ester in 50 ccm Alkohol wird zu der auf Zimmer-Temperatur gekühlten Mischung aus 95 ccm der käuflichen Chlorür-Lösung und 135 ccm Alkohol auf einmal zugegeben. Unter Entfärbung ist in wenigen Augenblicken klare Lösung erfolgt. Man verdünnt, stumpft ohne Rücksicht auf ausfallendes Hydroxyd mit Bicarbonat bis zu schwach saurer Reaktion ab und isoliert mit Äther. Das Amino-benzoat kristallisiert aus Benzol-Ligroin in Aggregaten farbloser Prismen, aus Äther-Ligroin in dicken Warzen, aus denen feine Nadelchen herausragen. Leichte Gelbfärbung ist oft nicht

leicht zu entfernen. Schmp. 127—127.5° unt. Zers.⁵⁹⁾. In verd. Salzsäure ist der Ester löslich.

0.1272 g Sbst.: 0.2614 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 0.0707 g AgBr. — 0.3372 g Sbst. (nach Kjeldahl): 9.9 ccm n/10-H₂SO₄.

C₁₅H₁₆O₂NBr. Ber. C 55.89, H 4.89, N 4.35, Br 24.82.
Gef. „ 56.06, „ 4.66, „ 4.11, „ 24.64.

f) 1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1), 

Verwendet wurden 2 Mol. Hypochlorit auf 30 g des Alkohols in 50 ccm Petroläther. Die Umsetzung verläuft sehr viel träger: nach 1-stdg. Schütteln war 1/2 Mol. verbraucht, dann verlangsamte sich die Reaktion stark und war erst nach 12 Stdn. beendet. Zur Isolierung verfährt man genau wie bei dem bromierten Alkohol. Rohausbeute: 90% d. Th. Der gechlorte Alkohol krystallisiert aus Petroläther bei 0° in glasklaren, derben Prismen, die campher-ähnlich riechen. Schmp. 51.5—52°. Sdp.₁₃ 98° (ohne Zersetzung).

0.1178 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 0.1109 g AgCl.
C₆H₁₁OCl. Ber. C 60.55, H 7.00, Cl 22.37. Gef. C 60.68, H 6.68, Cl 22.18.

Hexabrom-cyclopentadien (H.).

Das durch Depolymerisation dargestellte Cyclopentadien ist nochmals sorgfältig über eine Kolonne zu fraktionieren und unmittelbar zu verwenden. Wir nahmen zu einem Ansatz 15 g in 150 ccm Petroläther und 1700 ccm (= 6 Mol.) KOBr-Lösung (0.8-n. KOBr, 2.1-n. KOH, aus praktischen Gründen etwas konzentrierter als üblich). Bei der raschen Umsetzung ist anzuraten, zunächst etwa 10 Min. möglichst heftig mit der Hand zu schütteln und dann erst noch 20—30 Min. auf die Maschine zu spannen. Die Temperatur der mit 0° zur Anwendung kommenden Hypobromit-Lösung steigt während der Hauptumsetzung auf ca. 25°. Meistens beginnt schon nach etwa 10—15 Min. das Bromid als schweres, gelbes Krystallpulver auszufallen; nur selten — in der Regel waren dann geringe Mengen brauner, anscheinend zum Teil kolloidal gelöster Nebenprodukte zu beobachten — ist seine freiwillige Abscheidung ausgeblieben⁶⁰⁾. Es empfiehlt sich, Petrol-

⁵⁹⁾ Die korrespondierenden Acylderivate des 1-Äthynyl-cyclohexanols-(1) selbst sind aus dem brom-freien Alkohol nach der gleichen Vorschrift ebenso glatt zu erhalten. *p*-Nitro-benzoat: schwach gelbe Prismen aus stark gekühltem Methylalkohol. Schmp. 66—66.5° (korr.); glatt spaltbar in die unveränderten Komponenten mit 10-proz. methylalkohol. Kali in gelinder Wärme.

0.1211 g Sbst.: 0.2925 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.2033 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₅H₁₆O₂N. Ber. C 65.94, H 5.49, N 5.13. Gef. C 65.89, H 5.32, N 5.27.

p-Amino-benzoat: Aggregate schwach gelblicher, derber Prismen aus Benzol-Petroläther. Schmp. 97—98.5° (korr.), löslich in überschüssiger verd. Salzsäure. Die Reduktion ist in diesem Falle auch mit Eisessig-Zinkstaub möglich, verläuft aber weniger glatt.

0.2221 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.1999 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₅H₁₇O₂N. Ber. C 74.20, H 7.05, N 5.76. Gef. C 74.31, H 7.31, N 5.88.

⁶⁰⁾ Ein- oder zweimal haben wir auch aus nicht ersichtlichen Gründen starke Bildung brauner, humus-ähnlicher Produkte und ein vollkommenes Versagen der Reaktion bzw. sehr schlechte Bromid-Ausbeuten in Kauf nehmen müssen.

äther-Schicht und Krystalle gesondert aufzuarbeiten. Man nimmt die letzteren in Äther auf, klärt und entfärbt mit Kohle und bringt, zuletzt im Vakuum, zur Trockne. Der Petroläther wird ebenfalls mit Kohle geklärt, auf etwa 100 ccm konzentriert und bei 0° gehalten; fällt Öl, so ist noch etwas zu verdünnen. Die Hauptmenge des Bromids scheidet sich als dunkelgelbe Krystalldruse am Boden ab, eine weitere kleine, etwas unreinere Menge ist durch mäßige weitere Konzentration der Lauge zu gewinnen. Ausbeute: 50—55% d. Th., d. i. rund das 4-fache Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs. Einmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 40—60°, 200 ccm für 100 g, wenn man lange kocht und die niedrigst siedenden Anteile etwas verdampfen läßt), gibt ohne große Verluste ein praktisch reines Produkt. Prachtvolle, tiefgelbe, dicke Tafeln, Schmp. 86—87°; leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol. Kleinere Mengen können im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden. Sdp._{0.25} 147°. Die Ergebnisse der weiteren Untersuchung bleiben einer späteren Mitteilung vorbehalten.

0.1640 g Sbst.: 0.0674 g CO₂, 0.0013 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 0.2609 g AgBr. — 0.8437 g in 14.20 g Benzol: Δ = 0.580°.

C₅Br₈. Ber. C 11.12, H 0.0, Br 88.88, M 539.5. Gef. C 11.21, H 0.09, Br 88.61, M 522.4.

Die titrimetrische Verfolgung des Umsatzes ergibt in der Regel einen Verbrauch von 5.5—5.8 Mol. KOB₂, der sich merkwürdigerweise auch durch Anwendung eines größeren Überschusses oder bei erneuter Behandlung mit frisch bereiteter Lösung kaum steigern läßt; der Endpunkt bleibt gelegentlich sogar noch etwas unter diesem Wert; bei dem ungenügenden Einblick, den wir bis jetzt in die Art der Nebenprodukte gewinnen konnten (stofflich doch über 40%), fehlt für eine Auswertung jede Unterlage. Diese Nebenprodukte bilden ein schweres Öl; sie sind nach einer Rohanalyse sauerstoff-frei, liegen im Bromgehalt zwischen Tetra- und Pentabromid und sind auch im Hochvakuum bis jetzt nicht unzersetzt destillierbar gewesen. Nur durch geeignete und im einzelnen hier nicht wiederzugebende Behandlung mit Lösungsmitteln haben sich regelmäßig etwa 20% teils in Gestalt eines sehr hochschmelzenden Körpers, der noch nicht näher untersucht ist, teils als Pentabromid, C₅Br₅H, fassen lassen; das Auftreten dieses letzteren, das rückwärts aus dem Hexabromid leicht erhalten werden kann, wäre als Zwischenprodukt fast selbstverständlich, wenn es nicht mit Hypobromit leicht zum Hexabromid weiter bromiert werden könnte. Man muß daher annehmen, daß seine geringe Konzentration oder die ungelösten anderen Produkte es vor dem Angriff schützen.

Hexachlor-cyclopentadien (H.).

Die Versuche tragen einen vorläufigen Charakter. Angewandt 5.5 g Cyclopentadien in 40 ccm Petroläther und 1100 ccm KOCl-Lösung (0.49-n. KOCl, 2.1-n. KOH = 6 Mol. + 10% Überschuß). Nach 35 Min. waren bereits 4.8 Mol. KOCl verbraucht, dann erfolgte auch in mehreren Stunden die weitere Abnahme nur äußerst langsam. Als Rückstand des Petroläthers blieb ein nicht krystallisierendes Öl, dem Gewicht nach 82% der auf ein Hexachlorid berechneten Menge, das im Vakuum unzersetzt destilliert, dem Siedepunkt nach aber nicht einheitlich ist. Die Hauptfraktion, etwa $\frac{2}{3}$, Sdp.₁₈ 110—116°, ist von einem nicht unbeträchtlichen Vorlauf zu trennen, der vermutlich niedriger chlorierte Produkte enthalten wird. Die folgende Analyse bezieht sich auf eine im Hochvakuum in einer Ausbeute von 44% d. Th. gewonnene Fraktion. Sdp.₁ 78—79°.

0.1382 g Sbst.: 0.1123 g CO₂, 0.0024 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 0.4663 g AgCl. — 0.3831 g Sbst. in 11.1 g Benzol: Δ = 0.701°.

C₅Cl₆. Ber. C 22.00, H 0.00, Cl 78.00, M 273. Gef. C 22.16, H 0.19, Cl 77.89, M 251.

1.1.3-Tribrom-inden (Kü.).

Verwendet 20 g frisch destilliertes Inden in 200 ccm Petroläther und 1280 ccm (= 4 Mol.) KOBr-Lösung. Die Umsetzung schreitet recht langsam fort: nach 2 Stdn. waren 0.57, nach 8 Stdn. 1.5, nach 24 Stdn. 2.3, nach 48 Stdn. 2.9 Mol. verbraucht; da nicht unerhebliche Schwankungen beobachtet wurden, ist die Verfolgung durch Titration hier geboten. Schon nach etwa 20 Stdn. begann sich das Bromid krystallinisch abzuscheiden. Wenn die Titration den Verbrauch von 3 Mol. KOBr feststellt, bringt man durch Äther-Zusatz alles in Lösung. Trocknen über Natriumsulfat. Ein Teil des Bromids scheidet sich bereits aus der stark konzentrierten Lösung ab, den Rest gewinnt man durch Anreiben des trockengesaugten Rückstands mit wenig Petroläther. Ausbeute 68%. Derbe, schräg zugespitzte, gelbe Prismen aus Petroläther (Siedep. 40–60°), der allerdings auch in der Hitze nur mäßig löst. Aus Methylalkohol lange, dünne, stark lichtbrechende Nadeln, doch ist längeres Kochen damit, demgemäß auch das Umkrystallisieren größerer Mengen, zu vermeiden⁶¹⁾. Schmp. 104.5–105°.

0.1492 g Sbst.: 0.1683 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 0.2637 g AgBr.

C₉H₅Br₃. Ber. C 30.59, H 1.41, Br 68.00. Gef. C 30.77, H 1.73, Br 68.22.

Mit der für nur ein Mol. berechneten KOBr-Lösung, allerdings unter etwas abgeänderten Bedingungen (unverdünntes Inden), wurden von 30 g Kohlenwasserstoff 16 g wiedergewonnen und 7.5 g = 25 % d. Th. an umkrystallisiertem Tribromid isoliert. Bei einer ebenso durchgeführten Umsetzung von 10 g mit vier Mol. KOBr, die aber vorzeitig nach dem Verbrauch von erst 2 Mol. abgebrochen wurde, wurden 2.5 g Inden wiedergewonnen und als Pikrat (Schmp. 96.5°) identifiziert. Beide Versuche zeigen, daß auch bei Gegenwart von noch unangegriffenem Inden die Reaktion bereits bis zur Bildung des Tribromids fortschreitet, eventuelle Zwischenstufen also rascher sich umsetzen als der Kohlenwasserstoff selbst. Ob sich nicht doch aus den öligen Nebenprodukten niedriger bromierte Indene isolieren lassen, bleibt noch zu untersuchen. Die Bildung des Tribromids wurde durch Erhöhung der Alkali-Konzentration auf 4-fache Normalität (entsprechend einer ca. 23-proz. Lauge) nicht beeinflusst; dagegen entstand es nur ganz untergeordnet, als bei einem Versuch ein Alkali-Überschuß möglichst vermieden wurde, also nur die für die Bildung des Hypobromits berechnete Menge zur Anwendung kam.

1.1.3-Trichlor-inden (Kü.).

Angewandt 20 g Inden in 200 ccm Petroläther und 1250 ccm (= 4 Mol.) Hypochlorit-Lösung (0.55-n. KOCl, 2-n. KOH). Deutlich verlangsamte Umsetzung gegenüber Hypobromit (nach 2 Stdn. 0.08 Mol., nach 8 Stdn. 1.05 Mol.); abgebrochen nach 74 Stdn. nach einem Verbrauch von 2.8 Mol. KOCl. Das Chlorid bleibt in dem dunkelgelben Petroläther gelöst. Man trocknet, dampft zur Trockne und reibt den rasch krystallisierenden Rückstand mit wenig gekühltem Petroläther an; eine geringe zusätzliche Menge ist aus dem Mutterlaugen-Rückstand mit Methylalkohol zu gewinnen. Blendend weiße, stark lichtbrechende, harte Nadeln aus Petroläther, der leicht löst und zur Krystallisation stark zu kühlen ist. Auch aus dem doppelten Gewicht heißen Methylalkohols kann krystallisiert werden, wenn man unnötiges Kochen vermeidet. Schmp. 76°. Das Chlorid ist im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe unzersetzt destillierbar. Sdp.₁₈ 134°.

0.1541 g Sbst.: 0.2772 g CO₂, 0.0318 g H₂O, 0.0749 g Cl (nach Dennstedt).

C₉H₅Cl₃. Ber. C 49.22, H 2.30, Cl 48.48. Gef. C 49.07, H 2.31, Cl 48.60.

⁶¹⁾ Über die dabei auftretende Umsetzung wird später berichtet.