

281. Fritz Straus, Leo Kollek und Heinrich Hauptmann:
Über Dihalogen-diacetylene (zugleich II. Mitteilung¹⁾ über den
Ersatz positiven Wasserstoffs durch Halogen).

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

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Der Ersatz des Acetylen-Wasserstoffs gegen Halogen durch doppelten Umsatz mit den Anionen der unterhalogenigen Säuren ist, wie die voranstehende Mitteilung über diese Methode bereits andeutet, auch auf das Diacetylen übertragbar. Unbewußt kam sie bereits bei der Jodierung dieses Kohlenwasserstoffs²⁾ zur Anwendung, nachdem jetzt feststeht, daß diese Umsetzung mit Jcd bei Gegenwart von Hypojcdit ebenso zu deuten ist. Für die Darstellung von Dichlor- und Dibrom-diacetylen ist nur Sauerstoff sorgfältig auszuschließen, die wäßrigen Hypohalogenit-Lösungen werden von dem eingeleiteten Diacetylen fast momentan getrübt, setzen sich also auch hier sehr rasch um. Beide krystallisieren ähnlich dem Jodid in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln. Das thermische Verhalten der drei Diacetylen-halogenide ist in der kleinen Tabelle zusammengefaßt:

Formel	Schmp.	Explos.-Pkt.
I) Cl.C:C.C:C.Cl	+2—3°	73°
II) Br.C:C.C:C.Br	49—50°	67°
III) J.C:C.C:C.J	101—102°	102°

Dabei bezieht sich der Explosionspunkt bei dem Chlorid auf ein festes, schwarzbraunes Umwandlungsprodukt, in das sich die Schmelze mit steigender Temperatur unter zunehmender Färbung verwandelt, während Bromid und Jodid sich beim Schmelzen zwar ebenfalls dunkel färben, aber aus dem flüssigen Zustand heraus explodieren. Die beiden neuen Dihalogen-diacetylene sind immerhin so wenig beständig, daß wir auf ihre unmittelbare Analyse verzichtet und sie nur durch die folgenden Halogen-Additionsprodukte charakterisiert haben:



Sie nehmen also 2 Mol. Halogen auf, die symmetrisch auf die beiden Acetylen-Bindungen verteilt sein müssen. Denn die andere mögliche Formulierung, bei der nur eine dieser Bindungen bei der Aufnahme des Addenden sich beteiligt, läßt in allen Fällen nur die Entstehung einer einzigen Form zu; tatsächlich entsteht ein einheitliches Additionsprodukt aber nur, wenn addiertes und substituierendes Halogen von gleicher Art sind (V und das früher beschriebene J.C(J):C(J).C(J):(J)C.J), die übrigen Kombinationen (IV und VI und ein neuerdings aus dem Jodid dargestelltes Bromid J.C(Br):C(Br).C(Br):(Br)C.J (VII)) sind uneinheitlich, wie es die gewählte Formulierung fordert, da sie drei *cis-trans*-isomere Formen vorsieht; bei den sehr ähnlichen Löslichkeits-Verhältnissen ist die Isolierung reiner Individuen nicht in allen Fällen geglückt (2 Isomere von VI, eines von IV).

¹⁾ I. Mittel.: B. 63, 1868 [1930].

²⁾ Straus u. Kollek, B. 59, 1669 [1926]; über eine verbesserte Ausführungsform, die fast quantitative Ausbeute ergibt, s. den Versuchsteil.

Das Molekül der Dihalogen-diacetylene ist in seinem Bestand durch Autoxydation und durch Polymerisation gefährdet; für beide Vorgänge geht die Geschwindigkeit der zunehmenden Elektroaffinität des Halogens parallel. Das Jodid nimmt Sauerstoff kaum nachweisbar auf; wir haben Präparate über viele Tage auf der Wage verfolgt und höchstens Gewichtszunahmen von 0.3—0.5% festgestellt, die etwa $\frac{1}{10}$ Sauerstoffatom entsprechen würden; jedenfalls beherrscht hier Polymerisation, über die im folgenden noch zu sprechen sein wird, fast ausschließlich die Veränderung des Moleküls. Ganz anders bei Dichlor- und Dibrom-diacetylen, die sehr energisch schon mit dem verdünnten Sauerstoff der Luft reagieren, so daß umgekehrt polymere Umwandlungen nur bei Sauerstoff-Ausschluß hervortreten. Läßt man z. B. ätherische Lösungen des Bromids in dünner Schicht verdunsten, so sind die sich ausscheidenden Nadelchen in einigen Minuten unter charakteristischer Nebelbildung ohne Rückstand verschwunden. Man kann bei einiger Vorsicht auch Mengen von 0.3—0.5 g der Luft aussetzen; die Nebelbildung verläuft, besonders bei umkrystallisierten Präparaten, anfangs nur langsam und regelmäßig, kann dann aber plötzlich, vielleicht nur unter der Wirkung der Reaktionswärme, sehr stark werden; kommt es zu einem Schmelzen des noch unangegriffenen Materials, so folgt rasch die Explosion unter Feuer-Erscheinung und Bildung einer bromhaltigen Kohle. Bei Versuchen, die ohne solch heftige Erscheinungen bis zu Ende abliefen, blieben als Rückstand nur minimale Mengen eines dunkelbraunen Polymeren. Unter den gasförmigen Umwandlungsprodukten ist hydrolysierbares Brom und vor allem Ozon einwandfrei nachgewiesen. Das Bromid eignet sich bei seinem günstiger gelegenen Schmelzpunkt für solche orientierenden Versuche besser als das Chlorid, bei dem wir nur feststellten, daß es bei Luft-Zutritt unter Feuer-Erscheinung explodierte. Leider standen ja die Versuche, wie übrigens auch alle anderen, über die diese Arbeit berichtet, unter dem Druck der beschränkten Zugänglichkeit des Diacetyls. Im allgemeinen hat man den Eindruck, als seien die Halogenide des Diacetyls gefahrloser zu handhaben als die des Acetyls³⁾; allerdings bleibt zu berücksichtigen, daß bei gleichen Temperaturen nicht auch gleiche Aggregatzustände verglichen werden, C_2Br_2 z. B. ist flüssig, und daß eine Stabilisierung durch Kräfteausgleich im Krystallgitter durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt. Unter allen Umständen verhalten sich beide Reihen aber derart ähnlich, daß sie auch ähnlich gebaut sein müssen, und so geben die Diacetylene eine sehr erwünschte Verbreiterung des Materials, wenn es sich darum handelt, die unerwarteten Eigenschaften der Dihalogen-acetylene mit dem strukturellen Bau in Einklang zu bringen.

Gerade für diese ist bis in die neueste Zeit⁴⁾ mit einem 100-proz. Vorliegen in der asymmetrischen Acetyliden-Form $X_2C:C<$ gerechnet worden, trotzdem die Schlüssigkeit der hauptsächlich von Nef⁵⁾ und seinem Schüler

³⁾ Dichlor- und Dibrom-acetylen explodieren heftig, wenn sie nur mit Sauerstoff-Spuren in Berührung kommen, so daß man hier eher an eine Initialwirkung der Sauerstoff-Aufnahme, als an eine thermisch eingeleitete Zersetzung denken möchte. Im Gegensatz zu Lawrie, Amer. chem. Journ. 36, 489 [1906], stellte Hr. Hauptmann fest, daß eine Oxydation des in absol. Alkohol gelösten C_2Br_2 mit Sauerstoff nicht oder nur außerordentlich langsam einsetzt, und nicht weiter geht. Wurde mit etwa 40 Vol.-% Wasser verdünnt, so verlief sie rasch und war in $2\frac{1}{2}$ Stdn. beendet.

⁴⁾ vergl. z. B. E. H. Ingold, Journ. chem. Soc. London 125, 1528 [1924].

⁵⁾ A. 298, 332 [1897].

Lawrie⁶⁾ beigebrachten Beweise besonders von H. Biltz⁷⁾ mit Recht bestritten worden ist.

Das entsprechende Formelbild in der Diacetylen-Reihe $\text{Cl}_2\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}<$ stellt aber mit seiner frei endenden Kette von vier Kohlenstoffatomen ein so abenteuerliches Gebilde dar, daß man es ernsthaft für immerhin so stabile Moleküle schwerlich in Betracht ziehen wird. Formuliert man dann von einer derartigen Formel aus die weitere Halogen-Aufnahme nach den Grundsätzen der Acetylid-Chemie, d. h. zunächst Absättigung des Ketten-Endes, so kann ein derartiges Gebilde $\text{Cl}_2\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{CX}_2$, einerlei welchen Ort man nun zwei weiteren Halogenatomen zuweist, ohne Platzwechsel der endständigen Halogene raumisomere Formen nicht entstehen lassen; das stimmt aber wiederum nicht mit den in dieser Arbeit mitgeteilten Erfahrungen. Aus diesen Gründen ist von uns an der symmetrischen Formulierung der Dihalogen-acetylene und -diacetylene festgehalten worden.

In den neueren Vorstellungen von polaren Atomen und in der Lehre von angeregten Zuständen der Moleküle scheinen uns Möglichkeiten genug zu liegen, um die Eigenschaften dieser Verbindungen auch auf dieser Basis verständlich zu machen, besonders wenn man, prinzipiell ähnlich, wie H. Wieland⁸⁾ die Spaltung des Di-oxymethyl-peroxyds deutet, die Tendenz der Halogenatome zur Bildung des Moleküls, ehe das molekulare Kraftfeld verlassen wird, als treibendes Moment für den Zerfall in Rechnung stellt. Die erhöhte Beständigkeit durch Verlängerung der Kette zum Diacetylen würde sich in solche Vorstellung sogar recht gut einfügen. Ein schlüssiger Beweis kann für diese einfach gebauten Molekeln wohl nur mit physikalischen Methoden geführt werden. Acetylidene müssen sich von symmetrischen Acetylenen durch ein hohes Dipolmoment unterscheiden. Vorversuche haben gezeigt, daß die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden sind, zudem es ja nur darauf ankommen wird, Fehlen oder Vorhandensein eines Momentes von entsprechender Größenordnung sicher nachzuweisen.

Für die Polymerisation der Dihalogen-diacetylene ist besonders charakteristisch der Vorgang am Krystall. Das geeignete Versuchsobjekt ist hier umgekehrt die Jodverbindung, da sie, wie ausgeführt wurde, nicht gleichzeitig auch autoxydabel ist. Überläßt man die rein weißen Nadelchen des aus Petroläther krystallisierten Dijodids sich selbst, so sind sie in 10 bis 14 Tagen ohne Änderung der Krystallgestalt über gelb und zunehmend dunkler werdendes braun tiefschwarz und metallisch glänzend geworden; sie geben an Äther praktisch nichts ab — das weiße Monomere ist darin spielend löslich — und werden auch von Brom in Chloroform oder von ätherischer Jodlösung nicht merkbar angegriffen⁹⁾. Analytisch festzustellen ist regelmäßig ein geringes Sinken des Jodgehalts um 1–2% (auf 82–83% von 84.09% des Jodids) und eine geringe, bereits erwähnte Gewichtszunahme, die in den Grenzen von 0.3–0.5% bleibt, quantitativ das Minus an Jod also nicht ganz zu decken vermag. Präparate in diesem Zustand sind hoch explosiv und können gegen Reibung und Stoß derart empfindlich sein, daß einzelne der kleinen Kryställchen, wenn man sie nur

⁶⁾ Amer. chem. Journ. 36, 487 [1906].

⁷⁾ B. 46, 143 [1913].

⁸⁾ A. 431, 305 [1923].

⁹⁾ Nur 2-mal beobachteten wir ein etwas anderes Bild. Näheres darüber im Versuchsteil.

aus $1-1\frac{1}{2}$ m Höhe auf den Boden fallen läßt, mit lautem Knall explodieren. Damit findet die Gefährlichkeit gealterter Präparate des Dijodids, über die alle Bearbeiter dieser Verbindung klagen¹⁰⁾, eine überraschende Erklärung.

Die Unterschiede, die bei Versuchen unter Licht-Ausschluß oder beim Arbeiten unter Stickstoff gelegentlich angedeutet schienen, waren so geringfügig und lagen, wie z. B. kleine Schwankungen in der Empfindlichkeit der Präparate oder Verzögerungen im Fortschreiten der Umwandlung, bei der Unsicherheit solcher Kriterien derart im Bereich des Zufälligen, daß diesen Faktoren vorerst keine den Vorgang bestimmende Rolle zugeschrieben werden kann. Das Jodid ist damit noch nicht zur Ruhe gekommen; beobachtet man die Präparate weiter, so nimmt im Verlauf weiterer Wochen ihre Empfindlichkeit deutlich ab, und in einem Alter von 3—4 Monaten lassen sie sich ruhig zerreiben und verpuffen höchstens ganz schwach bei der Berührung mit einem heißen Draht. Aussehen und diesmal auch der Jodgehalt sind dabei ganz unverändert geblieben.

Eine ganz parallele Umwandlung zeigt nun auch das Dibrom-diacetylen, nur daß sie auf etwa 24 Stdn. zusammengedrängt ist. Unter Stickstoff, hier natürlich notwendige Voraussetzung, werden die farblosen Nadeln unter Erhaltung des äußeren Krystallhabitus innerhalb 12 Stdn. schwarzbraun, zeigen stahlblauen Oberflächenglanz und sind hoch explosiv; dann klingt die Empfindlichkeit rasch ab, und nach 24 Stdn. verpuffen sie kaum noch mit einem heißen Draht. Analytisch ist die Erscheinung hier noch nicht verfolgt worden. Für das Chlorid liegt einstweilen nur die Beobachtung vor, daß sich die Krystalle über eine orangefarbene Zwischenstufe hinweg ebenfalls rasch in ein braunes, explosives Produkt umwandeln, ohne daß einstweilen feststeht, ob auch hier ein durch erhöhte Zerfallsneigung ausgezeichneter Zustand durchlaufen wird. Sieht man von diesem Kriterium zunächst ab, das uns allerdings den Vorgang ganz wesentlich zu charakterisieren scheint, so gehört in das gleiche Erscheinungsgebiet die Unbeständigkeit der krystallisierten Diacetylen-dicarbonensäure¹¹⁾ und ganz fraglos auch der leichte Übergang des flüssigen Diacetylen selbst in das braune explosive Polymere¹²⁾; in diesem letzteren Falle stabilisiert anscheinend die tiefe Temperatur den Krystall (der Schmelzpunkt liegt bei -36°), dafür übernehmen die in der Flüssigkeit wirksamen Assoziationskräfte bei genügend hoher Temperatur¹³⁾ die Auslösung der Umwandlung, während sie bei den übrigen Beispielen auf die im Krystallgitter wirkenden Kräfte zurückzuführen ist.

Die Moleküle aller hier angeführten Diacetylen-Abkömmlinge werden nämlich durch den Lösungsvorgang stabilisiert. Die drei Dihalogen-Derivate sind z. B. aus ihren nur leicht gelblich gewordenen Lösungen in Äther, Petroläther oder Benzol noch nach 8 Tagen unverändert wieder zu isolieren, und Diacetylen-dicarbonensäure fanden wir in Äther bei Licht-Ausschluß mehrere

¹⁰⁾ vergl. z. B. A. v. Baeyer, B. 18, 2276 [1885]; Straus u. Kollék, B. 59, 1665, 1669 [1926].

¹¹⁾ A. v. Baeyer, B. 18, 679 [1885]; ferner W. Voss, Dissertat., Breslau 1925. Auch im Dunkeln ist die krystallisierte Säure nicht haltbar.

¹²⁾ bzw. des gasförmigen an fester Oberfläche vergl. Straus u. Kollék, a. a. O., S. 1669. Wir haben inzwischen nachgewiesen, daß in beiden Fällen die nach mehreren Monaten noch vorhandenen geringen Gasmengen aus reinem Diacetylen bestehen.

¹³⁾ Die Polymerisation macht sich bei 0° schon bemerklich.

Wochen haltbar, so daß durch diese Beobachtung das Arbeiten mit dieser Substanz sehr erleichtert werden dürfte. Auf die Beständigkeit wäßriger Diacetylen-Lösungen¹⁴⁾ ist schon früher aufmerksam gemacht worden; das Gleiche gilt in weiterem Umfang für Lösungen des Gases in organischen Lösungsmitteln¹⁵⁾.

Es scheint also, als führten die beim Krystallaufbau zwischen den Einzelmolekülen wirksam werdenden Kräfte zunächst zu einem labilen Gebilde, in dem mehr oder weniger schnell eine innerkrystalline Umorientierung und ein andersartiger Kräfteausgleich sich anbahnt, der erst über eine durch besonders hohe Spannung ausgezeichnete Lage in einen ausgeglichenen Zustand hinüberleitet. Dabei treten zwischen den ursprünglichen Einzelmolekülen Bindungen auf, die durch Solvation nicht mehr sprengbar sind; das Erhaltenbleiben der äußeren Krystallform läßt das Gebilde als eine Art Pseudomorphose erscheinen. Die tiefe Färbung, mit der die Umwandlung verbunden ist, und der stark metallische Glanz deuten darauf, daß Bindungen mit relativ lose gebundenen Elektronen auftreten, die ursprüngliche Molekel also irgendwie chemisch aufgelockert ist, und daß eine starke Deformation des Elektronen-Aufbaues anzunehmen ist. Vertiefter Einblick in das Geschehen wäre sehr wahrscheinlich an Hand von Röntgen-Struktur-Aufnahmen zu gewinnen; wir mußten auf diese reizvolle Möglichkeit aber aus äußeren Gründen vorerst verzichten. Besonders eigenartig berührt, in diesem Zusammenhang gesehen, das Verhalten des Dijod-acetylen, C_2J_2 , dessen Krystalle vollkommen beständig sind, das aber durch eine auffallend große Flüchtigkeit und die Fähigkeit, bei Zimmer-Temperatur zu sublimieren, ausgezeichnet ist.

Beiden Jodiden ist dagegen wieder gemeinsam jene eigentümliche Disproportionierung, die beim Erhitzen in Lösungen einsetzt und beim Dijod-acetylen als Zerfall nach der Gleichung: $2 C_2J_2 \rightarrow C_2J_4 + 2 C$ formuliert zu werden pflegt. Der sich abscheidende unlösliche; schwarze Niederschlag ist allerdings zunächst stark jodhaltig und von reinem Kohlenstoff in seiner Zusammensetzung recht weit entfernt¹⁶⁾. Beim Dijod-diacetylen führt sie zur Bildung von Hexajod-butadien, $CJ_2:CJ:CJ_2$, verläuft aber sehr viel weniger glatt, und die Menge des von der Gleichung $3C_4J_2 \rightarrow C_4J_6 + 8C$ geforderten Jodids wird längst nicht erreicht; dafür enthält das unlösliche schwarze Begleitprodukt 70% und mehr Jod, war auch in einigen Fällen noch explosiv, so daß hier fraglos die reine Disproportionierung von einer Polymerisation des Jodids begleitet bzw. überlagert wird. Das Jodid konnte nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen aus seinen Lösungen in

¹⁴⁾ Durch ein Versehen ist in der Arbeit von Straus u. Kollek, B. 59, 1668 [1926], die Löslichkeit des Diacetylen in Wasser als kleiner als die des Acetylen bezeichnet worden; nach den daselbst angegebenen Zahlen ist sie aber im Gegenteil fünfmal so groß. 1 Vol. Wasser löst bis 25° 4.66 Vol. C_4H_2 und 0.93 Vol. C_2H_2 , 1 Vol. gesättigte Kochsalz-Lösung 0.997 Vol. C_4H_2 und 0.06 Vol. C_2H_2 (Zahlen für C_4H_2 aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 767, bzw. J. H. Vogel: Das Acetylen [1911], S. 8).

¹⁵⁾ Eine Ausnahme macht Pyridin, das auch die Dihalogen-diacetylene rasch verändert.

¹⁶⁾ Die Reaktion ist in ihrer Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen besonders von Schenck und Litzendorff, B. 37, 3453 [1904], auch nach der kinetischen Seite, sehr eingehend studiert worden.

Äther, Petroläther und Alkohol fast restlos wiedergewonnen werden, aus Acetonitril und Benzol nur noch zur Hälfte, da hier in kurzer Zeit langsam die Bildung schwarzer Niederschläge einsetzt. 18-stdg. Kochen in Benzol hat uns dann 16% der theoretischen Menge an Hexajodid geliefert. Es spielt also wieder, wie für das Acetylen-Derivat, die spezifische Natur des Lösungsmittels eine Rolle und ebenso die Temperatur: denn bei 100° werden auch in Äther Hexajodid und unlösliche dunkle Produkte gebildet.

Am eingehendsten haben wir uns mit den Eisessig-Lösungen des Jodids beschäftigt, da hier sehr merkwürdige Erscheinungen auftraten. Wir möchten sie hier nur kurz schildern, im übrigen auf die Dissertation des einen von uns¹⁷⁾ verweisen, zudem wir bei einer letzten Überprüfung sehr Wesentliches und wiederholt Beobachtetes nicht mehr zu reproduzieren vermochten. Man muß eine ca. 15-proz. Eisessig-Lösung des Jodids 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzen, bis die Abscheidung eines schwarzen Niederschlags beendet ist, trotzdem sie schon nach etwa 15 Min. einsetzt; er ist sehr explosiv, gibt an Äther nichts ab, macht etwa regelmäßig 40% des Jodids aus und enthält 75.6 (76.0) % Jod. Die abgetrennte Eisessig-Lösung scheidet nach mehreren Tagen in zerstreutem Licht, nicht aber im Dunkeln, reichlich Hexajod-butadien ab, das unmittelbar aus ihr nicht zu isolieren ist¹⁸⁾. Wurde kürzere Zeit (ca. 2 Stdn.) erhitzt, so ließen sich aus der Lösung tiefgelbe, derbe Krystalle gewinnen, die, etwas wechselnd und nicht ganz scharf, etwa 20° unter dem Jodid schmolzen, genau den gleichen Jodgehalt zeigten und nicht ganz so explosiv schienen. Was sie von der farblosen, gewöhnlichen Form aber ganz scharf unterschied, war ihre große Unbeständigkeit: sie bräunten sich außerhalb der Lösung schon innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde., verloren ihren Glanz und waren nach 1 Tag in offener Schale inhomogen zerfallen in einen unlöslichen schwarzen, explosiven Bestandteil und Hexajod-butadien; gerade dieses letztere haben wir aber bei Veränderungen der Krystalle des weißen Jodids bis jetzt nie finden können. Wir dachten zunächst an eine labile zweite Form des Jodids; mißtrauisch macht, daß gelegentlich aus ähnlich aussehenden, allerdings etwas höher schmelzenden Präparaten durch Umkrystallisieren im Dunkeln Anteile als farbloses Jodid vom richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen waren. Zu denken ist natürlich auch daran, daß nur eine tieffarbige Verunreinigung des farblosen Jodids Krystallgestalt und Zerfall modifiziert, besonders da Schenck und Litzen-dorff auf das Mitspielen katalytischer Einflüsse bei der Disproportionierung des Dijod-acetylens besonders hinweisen¹⁹⁾. Schwer verständlich ist dann allerdings die starke Senkung des Schmelzpunktes bei ungeänderter Zusammensetzung, falls nicht die verunreinigende Substanz selber ein Jodid, etwa Hexajod-butadien, ist. Ähnliche Krystalle waren aber aus Lösungen dieser beiden Komponenten nicht zu erhalten. Weitere Klärung konnten wir trotz vieler darauf verwendeter Mühe nicht schaffen, da es gerade diese Erscheinungen waren, die sich bei nochmaliger Wiederholung aus uns nicht ersichtlichen Gründen versagt haben.

Wenn man die Frage nach der Verfestigung der konjugierten Vier-Kohlenstoff-Kette des Diacetylens durch die sie begrenzenden Atome oder Atomgruppen etwas erweitert stellen will, stößt man sich sehr bald an der Enge des zur Verfügung stehenden Materials. Die Beobachtung ist daher willkommen, daß der Kohlenwasserstoff selbst über seine Magnesium-Verbindung zum Ausgangspunkt für Synthesen werden kann. Sie bildet sich, wie beim Acetylen, durch Wechselwirkung mit aliphatischem Magnesium-alkylhalogeniden, nur sehr viel leichter und glatter, da der Kohlenwasser-

¹⁷⁾ Heinrich Hauptmann, Dissertat., Breslau 1930, S. 15 u. f.

¹⁸⁾ Wurde Dijod-acetylen 2 Stdn. in Eisessig erwärmt, so hinterließ die von dem unlöslichen dunken Niederschlag abfiltrierte und im Vakuum zur Trockne gebrachte Lösung unmittelbar 20% d. Th. an reinem Tetrajod-äthylen, Schmp. 187°.

¹⁹⁾ a. a. O., S. 3462.

stoff in Äther gelöst ist, und ist nach ihren Umsetzungsprodukten das Dimagnesiumhalogenid. Unsere Versuche sind durch die beschränkte Zugänglichkeit des Diacetylen sehr lückenhaft geblieben. Wir haben aus ihr Diacetylen-dicarbonensäure erhalten, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, und durch Wechselwirkung mit Aldehyden und Ketonen verschiedene Glykole des allgemeinen Typus $(R)(R')C(OH).C:C:C:C(OH)(R)(R')$ [VII: R und R' = CH₃; VIII: R = C₆H₅, R' = CH₃; IX: R = H, R' = CH₃]. Sind R und R' verschieden, so treten sie, wie die vielfach²⁰⁾ untersuchten Acetylen-glykole, ebenfalls in zwei raumisomeren Formen auf; bei dem Glykol IX ist uns gerade dasjenige Isomere in die Hände gefallen, das mit der von Lespieau²¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen Form korrespondiert. Das Dimethyl-Derivat VII hat deshalb interessiert, weil sein Analogon in der Acetylen-Reihe als eine physiologisch sehr wirksame Substanz beschrieben ist; das Diacetylen-Derivat verhielt sich aber bei der pharmakologischen Prüfung ganz indifferent. Die Umsetzung mit Formaldehyd (R,R' = H) ist uns nicht geglückt; diese Muttersubstanz der ganzen Reihe ist aber ebenfalls bereits von Lespieau²²⁾ aus Propargylalkohol erhalten worden und als eine im Licht leicht polymerisierende und auch wenig thermo-stabile Substanz beschrieben; auch das sekundäre Glykol IX ist noch licht-empfindlich, wenn auch in abgeschwächtem Maße. Dagegen sind die von uns neu dargestellten tertiären Glykole vollkommen beständig und sogar im Hochvakuum destillierbar. Es scheint also ganz von der Art des Hydroxyls abzuhängen, wie weit es als Substituent des begrenzenden Kohlenstoffatoms die in den Alkyl-Derivaten sehr hohe Stabilität der Diacetylene mindert. Beispiele für die Anordnung R.CO.C:C:C.CO.R sind anscheinend noch nicht bekannt, wenn man von der Dicarbonensäure absieht, deren Verhalten aber in diesem Zusammenhang nur mit Vorsicht verallgemeinert werden darf. Nach einer Darstellung für ihre Ester haben wir aus diesem Grunde, diesmal von der Säure selbst ausgehend, weiter gesucht²³⁾, aber trotz vieler Mühe nichts erreicht. Mißglückt ist auch der Versuch, nach einer von Grignard²⁴⁾ gegebenen Anregung Dijod-diacetylen mit 2 Mol. Phenyl-acetylen-magnesiumbromid umzusetzen, um zum Diphenyl-tetraacetylen zu gelangen; das Jodid trat nicht in Reaktion. Wir haben bei dieser Gelegenheit nur eine höchst merkwürdige Umsetzung des Dijod-acetylen mit Phenyl-magnesiumbromid festgestellt, bei der fast quantitativ Halogen und Magnesium ihre Plätze tauschten: $C_2J_2 + 2C_6H_5.MgBr \rightarrow 2C_6H_5.J + C_2(MgBr)_2$.

Wir berichten schließlich noch über die Ausfüllung einer Lücke in der Chemie der Diacetylen-hexabromide $CHBr_2.CBr_2.CBr.CH.Br$, die durch Brom-Addition aus dem Kohlenwasserstoff entstehen. Es ist seinerzeit²⁵⁾ nicht gelungen, das Brom ohne Ersatz herauszunehmen und zu dem Kohlenwasserstoff zurückzugelangen. An seiner Stelle entstand Butadien und in kleiner Menge ein monosubstituiertes Acetylen, das wir jetzt durch

²⁰⁾ Dupont, Ann. Chim. [8] 30, 487 [1913].

²¹⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 27, 176 [1912]. ²²⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 11, 281 [1897].

²³⁾ vergl. F. Straus u. W. Voss, B. 59, 1683 [1926]. Für Einzelheiten siehe die Dissertation von Hrn. Hauptmann.

²⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 188, 357 [1929].

²⁵⁾ Straus u. Kollek, B. 59, 1671 [1926].

die Analyse seiner Kupfer- und Silberverbindung als das zuerst von Willstätter und Wirth²⁶⁾ beschriebene Vinyl-acetylen, $H_2C:CH.C:CH$, erkannt haben. Der Mißerfolg kommt daher, daß Diacetylen im Gegensatz zu Butadien von den unter Rückfluß siedenden Lösungsmitteln, wie Äther oder Aceton, trotz seines niederen Siedepunktes, sehr stark zurückgehalten wird und damit einem weiteren Angriff durch Hydrierung ausgesetzt bleibt. Erwärmt man z. B. mit Alkohol und Zink nur kurz, so enthält die Lösung Diacetylen, das als Kupferverbindung in fast berechneter Menge daraus gefällt werden kann. Damit ist wohl der letzte Zweifel an der Zugehörigkeit der beiden Bromide zum Diacetylen und an ihrer offenen Formel beseitigt.

Beschreibung der Versuche²⁷⁾.

Zur Polymerisation des Diacetylen (K.).

Die Versuche ergänzen die früheren Angaben von Straus und Kollek²⁸⁾.

a) Von 80 ccm über Quecksilber abgegesperrten Diacetylen waren nach 4 Monaten noch rund 5 ccm Gas übrig.

Angewandt: 3.4 ccm und 88.2 ccm O_2 : 4.9 ccm Kontraktion; 12.7 ccm CO_2 . $\frac{2}{3}$ Kontraktion = 3.27. $\frac{1}{4}$ CO_2 = 3.18²⁹⁾.

Das Restgas war also reines Diacetylen.

b) 1–2 ccm flüssiges Diacetylen wurden im Hochvakuum in kleine Röhren eingeschmolzen und blieben dunkel im Eisschrank stehen. Nach 1 Stde. deutliche Gelbfärbung, nach 20 Stdn. hellbraun mit geringer brauner fester Abscheidung am Boden, nach 50 Stdn. dunkelbrauner Wandbelag bis zur Höhe der Flüssigkeit; nach 7 Tagen enthielten die Röhren noch Flüssigkeit, waren aber vollständig mit einem schwarzbraunen, stahlblau schimmernden Produkt bedeckt, das nach 21 Tagen ein blättriges Gefüge zeigte; Flüssigkeit war nicht mehr wahrzunehmen. Wechsel im Gefäßmaterial (Geräteglas, Jenaer Glas, Quarz) beeinflusste die Erscheinung ebensowenig wie die Zugabe geringer Spuren Kupferbronze oder Hydrochinon. Nach 6 Monaten, in denen eine weitere Veränderung nicht zu beobachten war, wurde eventuell vorhandenes Restgas in die Stocksche Apparatur übergeführt; aus dem Volum des Tensimetergefäßes und dem beobachteten Druck berechnet sich für 2 Versuche seine Menge zu 0.56 bzw. 0.94 ccm (21°, 760 mm). Es krystallisiert in flüssiger Luft; dabei sank der Druck auf 0 mm, Wasserstoff kann also nicht beigemischt gewesen sein. Mit Bromwasser entstand die korrespondierende Menge Diacetylenhexabromid. Das dunkelbraune Polymerisat verpufft beim Berühren mit einem heißen Draht heftig mit gelbrotem Licht.

Dichlor-diacetylen (I) (K.).

Zur Verwendung kommt die gleiche Apparatur, die auch zur Darstellung des Dichlor-acetylen diente³⁰⁾, ebenso die gleiche Hypochlorit-Lösung mit

²⁶⁾ B. 46, 535 [1913].

²⁷⁾ Der Anteil der einzelnen Mitarbeiter ist durch die Anfangsbuchstaben der Namen gekennzeichnet. Zu den von L. Kollek ausgeführten Versuchen s. auch die Dissertation Straus. Breslau 1928.

²⁸⁾ a. a. O., S. 1669.

²⁹⁾ Über die Analysen-Methode vergl. a. a. O., S. 1673.

³⁰⁾ vergl. die erste Mitteilung.

starkem Überschuß an freiem Alkali. Der letztere ist hier aber nicht Bedingung; Bildung des Chlorids erfolgt sehr rasch schon in Lösungen, die, auf das Hypochlorit berechnet, nur 2 Mol. freies Alkali enthalten, und die mit Acetylen keine Umsetzung erkennen lassen. Man nimmt 90 ccm Hypochlorit auf 500 ccm C_4H_2 , kühlt in Eis und schützt vor Licht. Das Chlorid sammelt sich als farbloses Öl; man kann es bei langsam zu steigender Temperatur im verstärkten Stickstoffstrom in das stark gekühlte Kondensationsgefäß übertreiben, wo es sich in prachtvollen, farblosen, zentimeterlangen Nadeln ansetzt. Schmp. $+1$ bis $+3^0$; der größere Teil polymerisiert sich allerdings dabei zu einem unlöslichen, schwarzbraunen, explosiven Körper. Zur Isolierung äthert man unter Stickstoff aus, trocknet über Chlorcalcium, saugt unter peinlichem Luft-Ausschluß zur Trockne und erhält das Chlorid als gelbliches Öl, das beim Einkühlen rasch krystallisiert und ähnlich wie Dichloracetylen riecht. Die Krystalle verändern sich sehr rasch.

1.4-Dichlor-1.2.3.4-tetraiod-butadien (IV): Das gebildete Dichlor-diacetylen wurde in Chloroform aufgenommen und blieb nach Zugabe von 200 ccm einer $2\frac{1}{2}$ -proz. Jod-Chloroform-Lösung 1 Tag stehen. Man schüttelt mit Thiosulfat und erhält als Rückstand aus dem Chloroform eine schwach ölige Krystallmasse, die aus Methylalkohol in gelben, unter dem Mikroskop nicht einheitlichen Prismen krystallisiert und so nicht über den unscharfen Schmp. $135-150^0$ zu bringen ist. Ein einheitliches Produkt, große, citronengelbe Prismen vom Schmp. $155-157^0$, wurde schließlich durch vorsichtige Krystallisation aus Benzol-Petroläther erhalten.

0.1341 g Sbst.: 0.0384 g CO_2 , 0.0013 g H_2O , 0.1235 g Cl_2J_4 (nach Dennstedt)³¹⁾.
 Cl_2J_4 . Ber. C 7.66, H 0.0, Cl_2J_4 92.34. Gef. C 7.81, H 0.11, Cl_2J_4 92.10.

Dibrom-diacetylen (II) (K.).

Beim Einleiten von Diacetylen in die gekühlte Hypobromit-Lösung üblicher Konzentration fällt das Bromid im ersten Augenblick ölig, ballt sich dann aber sehr schnell zu einem schneeweißen, krystallinen Niederschlag zusammen. Wenn man ein Durchsaugen von Luft vermeidet, kann man rasch abautschen, mit Wasser decken, nimmt in Äther auf, trocknet unter Stickstoff mit Chlorcalcium und konzentriert nach Zugabe des doppelten Volumens Petroläther stark im Vakuum. Das Bromid scheidet sich in prachtvollen, langen Nadeln aus, die in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Schmelz- und Explosionspunkt hängen etwas von der Art des Erhitzens ab und können, wenn man das Bad vorwärmt, um $2-3^0$ höher liegen wie die Angaben im theoretischen Teil. Bei der Berührung mit einem heißen Draht verpufft Dibrom-diacetylen sehr heftig unter Abscheidung von Kohle mit einer gelbroten, blitzartigen Licht-Erscheinung. Die bei der Berührung mit Sauerstoff auftretenden Nebel riechen charakteristisch nach Säurechloriden und Ozon, greifen die Schleimhäute an und verursachen bei längerem Einatmen Kopfschmerz; Ozon wurde durch die Bläuung eines mit Jodkalium-Lösung befeuchteten Lackmuspapiers und mit Jodkalium-Stärke nachgewiesen. Sonstige Eigenschaften des Bromids sind bereits im theoretischen Teil besprochen.

³¹⁾ Einwandfreie Analysen derartiger Kohlenstoffhalogenide waren nur nach Dennstedt zu erhalten.

1.1.2.3.4.4-Hexabrom-butadien (V): Man läßt in Chloroform Dibrom-diacetylen mit überschüssigem Brom 12 Stdn. stehen, schüttelt mit 1-proz. Natronlauge und Wasser gut durch, trocknet über Chlorcalcium und bringt im Vakuum zur Trockne. Das zunächst ölige Bromid krystallisiert beim Einkühlen rasch. Ausbeute an abgepreßtem Rohbromid: 75% d. Th., auf das angewandte Hypobromit berechnet. Leicht löslich in heißem Methylalkohol. Daraus einheitliche kleine Prismen, Schmp. 52—54°.

0.1250 g Sbst.: 0.0422 g CO₂, 0.0079 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 0.3384 g AgBr.

C₄Br₆. Ber. C 9.10, H 0.0, Br 90.90. Gef. C 9.20, H 0.71, Br 90.69.

1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetraiod-butadien (VI): Entsteht aus Dibrom-diacetylen bei 12-stdg. Stehen mit überschüssigem Jod in ätherischer Lösung, und wird in einer Ausbeute von 76% d. Th., auf das angewandte Hypobromit berechnet, direkt als citronengelbe, aber uneinheitliche Krystallmasse erhalten. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus der 8-fachen Menge Chloroform liefert citronengelbe Prismen vom Schmp. 160—162° (= I); aus der Mutterlauge waren citronengelbe Nadeln zu isolieren, die aus wenig Chloroform krystallisierbar waren. Schmp. 128—130° (= II).

I. 0.1241 g Sbst.: 0.0316 g CO₂, 0.0018 g H₂O, 0.1157 g Br₂J₄. — II. 0.1228 g Sbst.: 0.0306 g CO₂, 0.0029 g H₂O, 0.1145 g Br₂J₄ (beides nach Dennstedt).

C₄Br₂J₄. Ber. C 6.71, H 0.0, Br₂J₄ 93.29.

Gef. I) ,, 6.95, ,, 0.16, ,, 93.23.

II) ,, 6.80, ,, 0.18, ,, 93.24.

Dijod-diacetylen (III) (H).

Die früher³²⁾ gegebene Vorschrift läßt sich wie folgt verbessern: Das Diacetylen wird vorher in seinem halben Volum Wasser gelöst. Man jodiert mit der nach Biltz und Küppers bereiteten Jod-Jodkalium-Lösung unter Innenkühlung mit Eis in einer geräumigen Pulverflasche, deren doppelt durchbohrter Stopfen einen gut wirkenden Rührer und ein T-Stück mit eingesetztem Tropftrichter aufnimmt, und unterbricht, wenn die Jodfarbe länger als 2 Min. bestehen bleibt. Man isoliert mit Äther und trocknet über Chlorcalcium. Die Rohausbeute aus 1.4 l C₄H₂ beträgt 17—18 g = 92% d. Th. Umkrystallisiert wird aus Petroläther (Sdp. 40—60°) unter Zusatz von Tierkohle.

1.4-Dijod-1.2.3.4-tetrabrom-butadien (VII): Frisch gefälltes Jodid wird gut abgepreßt, in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst und bleibt mit Brom im Überschuß 1 Tag stehen. Aufarbeitung wie in den vorangehend beschriebenen Fällen. In der Krystallisation aus Petroläther unterscheidet man gelbliche, glasklare Blätter neben schwach gelblichen, rechenartig angeordneten Nadeln; eine Trennung durch Krystallisation war nicht möglich. Schmp. 57—60°.

0.1305 g Sbst.: 0.0253 g CO₂, 0.0020 g H₂O, 0.1202 g J₂Br₄.

C₄J₂Br₄. Ber. C 7.73, H 0.0, J₂Br₄ 92.27. Gef. C 7.71, H 0.18, J₂Br₄ 92.10.

Veränderung des festen Dijod-diacetylen: Wesentliches ist bereits vorweggenommen. Die Verfärbung der Krystalle erfolgt gleichmäßig; schon nach 24 Stdn. sind sie gelb und werden dann im Verlauf mehrerer

³²⁾ Straus u. Kollek, a. a. O., S. 1678.

Tage zunehmend dunkler-braun. Nach 10—12 Tagen ist der tiefschwarze, metallische glänzende Zustand erreicht, in dem sie hoch explosiv sind.

Die Halogen-Bestimmung nach Carius ist möglich, wenn man die mit aller Vorsicht eingeschmolzenen Präparate vor dem Erhitzen der Röhren 2 Tage der Einwirkung der Salpetersäure-Dämpfe überläßt; ber. für C_4J_2 : 84.09% Jod.

a) 1.0062 g C_4J_2 nach 5 Wochen Stehen an der Luft in zerstreutem Licht. Gewichtszunahme: 0.0049 g³³⁾. 0.1821 g Sbst.: 0.2805 g AgJ = 83.26%.

b) 0.8 g C_4J_2 nach 10 Tagen im Dunkeln unter einer Glocke, durch die dauernd ein langsamer Stickstoffstrom geleitet wurde. Vor der Analyse mit Äther dekantiert, der sich schwach gelb färbte und kaum wägbaren Rückstand hinterließ (= I). Das gleiche Präparat nach weiteren 3 Monaten Stehens, diesmal an der Luft (= II); es war gegen Reiben unempfindlich und verpuffte, mit einem heißen Draht berührt, ohne Explosion ganz schwach.

I) 0.0757 g Sbst.: 0.1147 g AgJ = 81.90% J. — II) 0.0792 g Sbst.: 0.1198 g AgJ = 81.76% J.

c) Wie b, nur im zerstreuten Tageslicht. I nach 14 Tagen in hochexplosiblen Stadium, II nach 4 Monaten.

I) 0.1093 g Sbst.: 0.1657 g AgJ = 81.95% J. II) 0.1154 g Sbst.: 0.1752 g AgJ = 82.06% J.

d) 3.2246 g C_4J_2 nach 10 Tagen. Gewichtszunahme: 0.0098 g. Das Präparat explodierte bei der Entnahme einer Substanzprobe mit solcher Heftigkeit, daß in 3 m Entfernung das Fenster glatt durchschlagen wurde.

Nur in zwei Fällen, und zwar an zwei verschiedenen Präparaten, zeigte ohne ersichtlichen Grund die Veränderung der Krystalle bei Licht-Abschluß ein etwas anderes Bild. Das Umwandlungsprodukt war ebenfalls hochexplosiv, aber deutlich inhomogen und bestand aus einer schwarzbraunen Grundmasse, die von gut ausgebildeten, citronengelben Kryställchen durchsetzt war. Diese ließen sich mit Äther herauslösen und aus dem Konzentrat durch Petroläther-Zusatz in gelben Nadelbüscheln isolieren. Schmp.: 71—80° (vorheriges Sintern); in einem auf 101° vorgewärmten Bad explodierten sie; langsam auf diese Temperatur erhitzt, zersetzten sie sich allmählich ohne Explosion. Sie ähnelten also jenen gelben Präparaten von der Zusammensetzung des Jodids, über die, als Einwirkungsprodukte von warmem Eisessig, im theoretischen Teil ausführlich gesprochen wurde. Jedenfalls liegt in ihnen kein Hexajod-butadien vor.

Veränderung des Dijod-diacetylen in Lösung: Im folgenden sind einige charakteristische Versuche herausgegriffen.

a) 4 g wurden in 40 ccm reinem Benzol 18 Std. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt und von dem reichlich ausgefallenen schwarzen Niederschlag getrennt. Das Filtrat war tiefdunkelbraun und hinterließ 2.1 g eines braunschwarzen Teers, der an Petroläther kaum etwas abgab, an Äther und Benzol insgesamt 1.6 g Hexajod-butadien: Schmp. 164°, Mischprobe. Der unlösliche schwarze Körper wurde mit Äther extrahiert und in üblicher Weise getrocknet: 1.8 g. 0.1198 g Sbst.: 0.1554 g AgJ = 70.12% J.

Nach nur 2½-stdg. Kochen betrug die Menge des unlöslich Ausgeschiedenen 0.1 g. Aus dem Rückstand des braunen Filtrats wurden 0.7 g rein weißes Jodid durch Ausziehen mit Petroläther wiedergewonnen; Hexajod-butadien war nicht zu isolieren.

³³⁾ Eine geringe Feuchtigkeits-Aufnahme ist unter den Versuchs-Bedingungen nicht ausgeschlossen gewesen.

b) 1 g in 15 ccm Äther wurde eingeschmolzen 2 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Soweit die Lösung reichte, war die Wand mit einer braunen, festhaftenden Schicht bedeckt, auf der ein schwarzer, feinpulveriger Niederschlag aufsaß. Aus dem dunkelbraunen Äther-Rückstand ließen sich mit Petroläther 0.3 g weißes Jodid extrahieren (Schmp. 98°), durch nachfolgende Extraktion mit Äther 0.2 g zunächst etwas bräunliches Hexajod-butadien. Schmp. aus Benzol-Ligroin: 165°.

Bei dem gleichen Ansatz, jedoch nur auf dem Wasserbade gekocht, ließ sich das Jodid praktisch unverändert und quantitativ wiedergewinnen.

c) Nach 5-stdg. Erwärmen von 5 g in 40 ccm Eisessig auf dem Wasserbade waren 1.9 g (bei einem Parallelversuch II 2.0 g) eines schwarzen Niederschlags ausgeschieden. Er wurde abgetrennt und 18 Stdn. mit Äther extrahiert. 0.0962 g Sbst.: 0.1354 g AgJ = 76.08% J (II. 0.1152 g Sbst.: 0.1612 g AgJ = 75.64 g J). Aus der dunkelbraunen Eisessig-Mutterlauge krystallisierten bei 5-tägigem Stehen in zerstreutem Licht 1.5 g Hexajod-butadien: Schmp. (roh): 163°, Mischprobe. Versuch II wurde anders aufgearbeitet.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf das im theoretischen Teil ausführlich diskutierte, in gelben Prismen krystallisierende Produkt, das bei nur 2-stdg. Erwärmen der Eisessig-Lösung wiederholt beobachtet wurde. Hierzu wurde die filtrierte Lösung bei 35–40° Badtemperatur im Vakuum zur Trockne gesaugt, und der Rückstand aus stark eingeeengtem Petroläther krystallisiert. I.: Schmp. 79.5–81° (Sintern 76°), Ausbeute: 25%. II.: Schmp. 80–81° (Sintern 77°), Ausbeute 32% des angewandten Jodids. Ber. für C₄J₂: 84.09% J.

I. 0.1310 g Sbst.: 0.2038 g AgJ = 84.09% J. — II. 0.1243 g Sbst.: 0.1930 g AgJ = 83.93% J.

Umsetzungen mit Diacetylen-di-magnesiumbromid (H.).

Die zu den Versuchen verwendete Magnesiumverbindung wurde stets auf die folgende Weise erhalten: man löst 1800 ccm Diacetylen in ca. 130 ccm Äther³⁴⁾ und läßt sie ziemlich rasch zu dem in üblicher Weise aus 4.3 g Magnesium, 19 g Bromäthyl und 50 ccm Äther bereiteten Magnesium-äthylbromid zufließen. Wenn die sofort einsetzende Äthan-Entwicklung nachläßt, wird bis zu ihrer Beendigung gekocht. Das entweichende Äthan ist fast frei von Diacetylen und entsprach bei Versuchen, wo wir es maßen, recht befriedigend der theoretisch geforderten Menge. Die Magnesiumverbindung scheidet sich allmählich als in der Wärme sirupöse, beim Abkühlen sich verfestigende Masse aus.

Diacetylen-dicarbonensäure: Durch die in einem engen Gefäß hochgeschichtete Lösung der Magnesiumverbindung wurde 3 Tage im Dunkeln feinverteiltes Kohlendioxyd geleitet. Boden und Wand des Gefäßes bedeckten sich dabei mit schwarzen, amorphen Ausscheidungen. Man zersetzt unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure und isoliert die Säure unter den für sie notwendigen Kautelen³⁵⁾ über das Ammoniumsalz. Ausbeute an freier Säure nur 0.45 g = 5% d. Th. (aus 1400 ccm C₄H₂).

3,5-Oktadiin-2,7-diol (IX): Zugabe von 8 g Acetaldehyd (= 2,2 Mol.) in 25 ccm Äther zur Lösung der Magnesiumverbindung bewirkte eine mäßig heftige Reaktion. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen hatte sich ein Magnesium-Derivat in merkwürdigen blasigen Gebilden abgeschieden. Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure gab der Äther starke Kupferreaktion auf Diacetylen. Da sein Rückstand (10.3 g) nicht krystallisierte, wurde

³⁴⁾ Über das von uns zur Vermeidung von Gasverlusten befolgte Verfahren vergl. die Dissertation von H. Hauptmann, S. 30.

³⁵⁾ vergl. Walter Voss, Dissertat., Breslau 1925.

er im Hochvakuum destilliert, (Sdp._{0,3} 94—136°), erlitt aber teilweise Zersetzung. Aus dem farblosen Destillat schieden sich beim Stehen geringe Mengen farbloser Krystalle ab, die aus Benzol krystallisierten: Schmp. 108 bis 109°. Mehrtägiges Stehen verwandelte sie in ein violettes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auch in der Wärme unlösliches Polymerisat.

4.50 mg Sbst.: 11.41 mg CO₂, 2.93 mg H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.52, H 7.30. Gef. C 69.15, H 7.29.

Das von Lespieau³⁶⁾ beschriebene Isomere vom Schmp. 68° war aus dem verbleibenden Öl auch mit Schwefelkohlenstoff, der sich für die Isolierung nach seinen Angaben besonders eignet, nicht zu fassen; es krystallisierten nur unscharf schmelzende Gemische. Das Verfahren ist sicher verbesserungsfähig.

2.7-Dimethyl-3.5-oktadiin-2.7-diol (VII): Man läßt 18 g Aceton in 50 ccm Äther zur Lösung des Diacetylen-dimagnesiumbromids zufließen und kocht ³/₄ Std.; es hat sich dann die Magnesiumverbindung des Glykols reichlich ausgeschieden. Der Alkohol krystallisiert aus dem Äther-Rückstand spontan und ist fast rein. Ausbeute: 69% d. Th. Kleine verfilzte Nadelchen aus Benzol, Schmp. 129—130°.

0.1210 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.22, H 8.49. Gef. C 72.35, H 8.33.

2.7-Diphenyl-3.5-oktadiin-2.7-diol (VIII): Die Mengenverhältnisse für die Darstellung der Magnesiumverbindung waren bei diesem Versuch auf die Bildung eines Mono-magnesiumbromids zugeschnitten, dementsprechend ist auch nur die für 1 Mol. berechnete Menge Acetophenon zur Anwendung gekommen. Trotzdem wurden neben Diacetylen nur Abkömmlinge der Dimagnesiumverbindung isoliert; die Anwesenheit von Mono-Derivaten ist allerdings nicht ausgeschlossen. Verfahren wurde wie bei den bisher beschriebenen Beispielen. Das Reaktionsprodukt, ein grünliches Öl, schied beim Stehen etwa 40% in farblosen Krystallen ab, die aus Äther-Petroläther uneinheitlich und mit einem recht unscharfen Schmp. bei 192° anschossen.

0.1268 g Sbst.: 0.3812 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.72, H 6.20. Gef. C 81.99, H 6.31.

Aus Methylalkohol krystallisierten bei entsprechend geleiteter Krystallisation Prismen vom Schmp. 195° (scharf); auf sie bezieht sich die folgende Analyse. Aus ihrer Mutterlauge sind Nadeln zu gewinnen, die dann aus Benzol krystallisierbar sind. Schmp. 142—143°. Ihre Analyse ging leider verloren. Die Trennung ist schwierig.

0.1262 g Sbst.: 0.3835 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.00434 g Sbst. in 0.2767 g Campher: Δ = 2.2°.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.72, H 6.20, M 290.1. Gef. C 82.88, H 6.47, M 291.6.

Entbromung von Diacetylen-hexabromid (K.).

a) Mit Zink und Alkohol: 5 g hochschmelzendes Hexabromid werden mit 150 ccm 96-proz. Alkohol und 20 g chemisch reinen Zinkspänen an einem gut wirkenden Rückflußkühler 10 Min. gekocht; das Bromid ist dann verschwunden. Man kühlt scharf ein, dekantiert und fällt

³⁶⁾ a. a. O.

mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung. Die reichlich ausfallende rotbraune Kupferverbindung wird zentrifugiert, gewaschen, und in üblicher Weise³⁷⁾ mit 2-proz. Salzsäure zersetzt. Die Gase wurden in Brom-Chloroform absorbiert und als Hexabromid zur Wägung gebracht. Erhalten: 3.6 g festes Bromid = 72% d. Th. und 0.3 g Humussubstanz³⁸⁾. Trennung des rohen Bromids in 2.4 g vom Schmp. 180° und 0.45 g vom Schmp. 114°. Mischprobe mit den beiden Diacetylen-hexabromiden.

5 g des niedrig schmelzenden Isomeren lieferten bei gleicher Behandlung (nur kann bei der Leichtlöslichkeit des Bromids das Erwärmen auf 5 Min. verkürzt werden) 4.05 g = 81% d. Th. Rohbromid, daraus 2.6 g hoch- und 0.45 g niedrigschmelzendes Isomere, neben 0.5 g Humussubstanz.

b) Mit Magnesium in Äther: 5 g Magnesiumspäne werden mit 0.3 ccm Jodäthyl³⁹⁾ und einigen Körnchen Jod unter 50 ccm Äther so lange erwärmt, bis die Reaktion beendet ist; dann kocht man weiter nach Zugabe von 5 g Hexabromid und 150 ccm Äther. Ein Stickstoffstrom sollte gebildetes Gas über einen Rückflußkühler durch vier mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung beschickte Waschflaschen treiben; es entstand aber nur ein unbedeutender Niederschlag, der erst rasch zunahm, als durch Drosselung des Kühlers und Kühlung der Waschflaschen der Äther in diese mit übergetrieben wurde. Der Versuch zeigt, wie stark das gebildete Diacetylen von dem unter Rückfluß siedenden Äther zurückgehalten wird, ist aber für die praktische Verwertung nicht geeignet. Ausbeute an Hexabromiden aus der Zersetzung der gesammelten Kupferverbindung: 1.8 und 0.36 g

c) Mit verkupfertem Zinkstaub und Aceton: Der bereits ausführlich beschriebene Versuch⁴⁰⁾ wird hier nur ergänzt durch die Untersuchung der Niederschläge, die beim Durchstreichen der Gase durch zwei mit „Ilosvayscher Lösung“, bzw. statt dessen mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllte Waschflaschen entstehen, die also die im Gas vorhandenen Acetylene charakterisieren. Der Kupferniederschlag ist rein zeisiggelb, und ließ sich bei gutem Vermischen mit viel feinem Kupferoxyd analysieren. Zur Verfügung standen, aus 10 g Hexabromid, 0.6 g.

0.1401 g Sbst.: 0.2134 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — 0.1933 g Sbst.: 0.1045 g Cu.
C₄H₃Cu. Ber. C 41.91, H 2.64, Cu 55.51. Gef. C 41.55, H 2.57, Cu 54.06⁴¹⁾.

Die Silberverbindung fiel krystallisiert in farblosen Blättchen bzw. Schuppen. 0.5 g. Zur Analyse wurde sie in einem 8-teiligen Schiffchen gut mit feinem Kupferoxyd vermischt.

0.1413 g Sbst.: 0.1557 g CO₂, 0.0221 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1170 g AgCl.
C₄H₃Ag. Ber. C 30.21, H 1.90, Ag 67.89. Gef. C 30.07, H 1.75, Ag 67.53.

Es liegt also zweifellos Vinyl-acetylen vor.

³⁷⁾ Straus u. Kollek, B. 59, 1672 [1926].

³⁸⁾ vergl. L. Kollek, Dissertat., Breslau 1928, S. 38 u. 52.

³⁹⁾ Jod allein genügte nicht, um die Reaktion in Gang zu bringen; auch nach A. v. Baeyer aktiviertes Magnesium fanden wir wirkungslos.

⁴⁰⁾ vergl. Straus u. Kollek, a. a. O., S. 1679.

⁴¹⁾ Eine Wiederholung war leider nicht möglich, da der Rest der Kupferverbindung bei der Zersetzung mit Salpetersäure explodierte.