

unter Kochen 8 Stdn. trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt färbte sich nach kurzer Zeit braun, die Farbe wurde allmählich immer dunkler. Die Lösung wurde nach Beendigung des Versuches auf Eiswasser gegossen, die Schwefelkohlenstoff-Schicht abgetrennt, ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein dunkles Öl zurück, das bald erstarrte. Die weiche Masse wurde auf Ton von den öligen Beimengungen befreit und dann in Alkohol gelöst. Es blieb eine kleine Menge Harz zurück, die nicht weiter untersucht wurde. Beim Erkalten schieden sich goldgelbe Blättchen aus, die in analysenreinem Zustand bei 158° schmolzen. Die Ausbeute betrug 50–60% d. Th. Auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen deckt sich das Produkt mit dem 2.6-Dibrom-naphthalin (Schmp. 158°)⁵). Es ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Ligroin und schwer löslich in Alkohol und Wasser.

4.902, 2.088 mg Sbst.: 7.520, 3.150 mg CO₂, 0.95, 0.41 mg H₂O, 0.006, 0.028 mg Rest. — 0.061, 8.800 mg Sbst.: 0.034, 4.919 mg Br.

C₁₀H₈Br₂ (286). Ber. C 41.96, H 2.10, Br 55.94.
Gef. „ 41.89, 41.70, „ 2.16, 2.23, „ 55.74, 55.90.

Darstellung des 1.5-Dibrom-naphthalins durch Einleiten von Salzsäure.

Unter denselben Versuchs-Bedingungen, wie sie beim 2.6-Dibrom-Substitutionsprodukt beschrieben wurden, konnte in mehreren Fällen ein in weißen Nadeln krystallisierendes Produkt erhalten werden, das bei 131° schmolz und durch Misch-Schmelzpunkt mit dem nach Guareschi dargestellten 1.5-Dibrom-naphthalin (Schmp. 131°) identifiziert werden konnte. Von dem durch Umlagerung aus dem 1.2-Dibrom-naphthalin erhaltenen Körper (Schmp. 131°) unterscheidet es sich in keiner Weise.

292. Erwin Ott, Walter Ottemeyer und Kurt Packendorff: Über das Dichlor-acetylen.

[Aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingegangen am 23. Juni 1930.)

In der Reihe der einfachen Halogen-acetylene fehlt bisher nur noch eine genaue Beschreibung der Eigenschaften des Dichlor-acetylen¹). Wie K. A. Hofmann und H. Kirmreuther²) schon 1908 nachgewiesen haben, bildet sich aus Trichloräthylen und alkoholischer Kalilauge nicht das erwartete Dichlor-acetylen, sondern im wesentlichen Monochlor-acetylen, indem die alkoholische Kalilauge nicht nur halogen-entziehend, sondern auch reduzierend wirkt. Wir haben nun festgestellt, daß man aus Trichlor-äthylen in einer Ausbeute von 65% d. Th. das Dichlor-acetylen

⁵) Forsling, B. 22, 1401 [1889].

¹) Eine vorläufige Mitteilung über das auf einem anderen Wege erhaltene Dichlor-acetylen von J. Böeseken und I. F. Carrière (Verslag Akad. Wetenschappen 22, 1186 [Amsterdam 1914]) enthält nur eine sehr mangelhafte Beschreibung nebst einer Warnung an die Fachgenossen vor dem Arbeiten mit der gefährlichen Verbindung. ²) K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, B. 41, 317 [1908].

erhält, wenn man den Dampf des Trichlor-äthylens bei 130° über festes, granuliertes Kaliumhydroxyd leitet, das durch vorheriges Entwässern bis zum Erstarrungspunkt von etwa 200° hergestellt worden war. Wird bei dieser Darstellung jegliche lokale Überhitzung durch Anwendung eines elektrischen Ofens vermieden, so ist die Darstellung im Gegensatz zu den bereits 1926 in der Dissertation von W. Ottemeyer³⁾ mitgeteilten Beobachtungen gefahrlos. Die damals unter Anwendung von möglichst gut auf 130° eingestellten Frerichs-Verbrennungsöfen ausgeführten Darstellungen führten infolge von lokalen Überhitzungen mehrfach zu heftigen Explosionen, die zu einer vorläufigen Zurückstellung der weiteren Untersuchung zwangen, nachdem der Siedepunkt 31° und das Verhalten des Dichlor-acetylens bei der Autoxydation ermittelt worden waren.

Das reine Dichlor-acetylen ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit und besitzt denselben widerlichen Geruch wie das schon lange bekannte Dijod-acetylen. Tritt es im gasförmigen Zustand durch Wasser als Sperrflüssigkeit in die Atmosphäre, so entzündet sich jede Gasblase sogleich und verbrennt unter starker Rußabscheidung. Ist das Gas jedoch stark mit Stickstoff oder Kohlendioxyd verdünnt, so entstehen beim Austritt in die Atmosphäre weiße Rauchringe, wobei man sehr deutlichen Geruch nach Phosgen wahrnimmt. Öffnet man ein Gefäß, das mit dem Dampf des Dichlor-acetylens gefüllt ist, so erfolgt eine sehr heftige Explosion, indem der durch die Verbrennung an einer Stelle eingeleitete Zerfall sich über Initialzündung fortpflanzt. Daß der explosive Zerfall der endothermen Verbindung auch durch ganz geringfügige Überhitzungen des Dampfes über die zur Bildung optimale Temperatur von 130° eingeleitet werden kann, wurde bereits erwähnt. In verdünnten ätherischen Lösungen (5–10 Gew.-%) tritt die Autoxydation selbst beim Durchleiten von Sauerstoffgas nur ganz langsam ein, Lösungen in Äther sind daher völlig gefahrlos und zum Studium vieler Reaktionen bequem. Dagegen reagieren Lösungen in Tetrachlor-äthan beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff augenblicklich unter Nebelbildung, wobei man bei jeder Gasblase ein Knattern vernimmt, wie wenn Wasser in erhitztes Fett eintropft. Solche Lösungen ermöglichen daher ein gefahrloses Studium der Autoxydation und wurden schon 1925 von uns dazu benutzt.

Die Autoxydation führt zu den Hauptprodukten Phosgen, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd. Es wurde ohne Erfolg versucht, Oxalylchlorid in den Autoxydationsprodukten sicher nachzuweisen. Die Phosgen-Bildung würde mit der Acetylen-Formel von Nef ausgezeichnet im Einklang stehen, wenn wir nicht aus den überzeugenden Darlegungen von Heinrich Biltz⁴⁾ wüßten, daß bei der Autoxydation der Halogenacetylene und -äthylene Umlagerungen unter Wanderung von Halogenatomen nach Art der Pinakolin-Umlagerungen sehr leicht eintreten. Die zuerst von E. Demole beobachtete Umwandlung des unsymmetrischen Dibrom-äthylens in Monobrom-acetylbromid ist das überzeugendste Beispiel, das die Heranziehung der Autoxydationserscheinungen zur Konstitutionsermittlung in solchen Fällen verbietet.

³⁾ Walter Ottemeyer, Studien an Acetylen- und Anthracen-Derivaten, Dissertat., Münster 1926.

⁴⁾ Heinrich Biltz, B. 46, 145 [1913].

Dagegen sprechen unsere Beobachtungen bei der Addition von Halogenen an das Dichlor-acetylen eindeutig gegen die Annahme einer Acetylid-Formel. Brom addiert sich in verdünnter Lösung in Tetrachlorkohlenstoff in ähnlich heftiger Reaktion wie Sauerstoff an das Dichlor-acetylen, das erhaltene Dibromid stimmt in allen Eigenschaften völlig mit der Verbindung überein, die H. van der Walle⁵⁾ durch Bromierung von symmetrischen Dichlor-äthylen erhalten hat, woraus die symmetrische Anordnung der Chloratome hervorgeht.

Jod addiert sich in verdünnter ätherischer Lösung langsam, wobei man ein sehr schön krystallisierendes, schwach gelblich gefärbtes Dijodid vom Schmp. 70° erhält, das also verschieden ist von dem Dichlor-dijod-äthylen, das L. B. Howell und W. A. Noyes durch Chlorierung des Dijod-acetylens über ein unbeständiges Jodidchlorid hinweg erhielten, und für das sie den Schmp. 2.5–3° angeben⁶⁾. Diese beiden Dijodide stehen sehr wahrscheinlich im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie, und ihre Bildung bei den beiden Reaktionen würde dann ein neues schönes Beispiel für die in den letzten Jahren von dem einen von uns genauer studierten Gesetze der Additionsreaktionen⁷⁾ an die doppelte und dreifache Bindung bieten. Denn die mit sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit erfolgende Addition des Jodes an das Dichlor-acetylen führt fast ausschließlich zu der höherschmelzenden, und daher ziemlich sicher stabileren Form der beiden stereoisomeren Dichlor-dijod-äthylene, während die mit großer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgende Addition von Chlor an das Dijod-acetylen zur labileren, energiereicheren Form führt. In Spuren erhielten wir aus den letzten Mutterlaugen von der Krystallisation des Dijodides vom Schmp. 70° ein flüssiges Additionsprodukt, das mit dem schon beschriebenen vermutlich identisch ist, doch war seine Menge zur Feststellung seiner physikalischen Konstanten nicht ausreichend. Die mit sehr großer Heftigkeit verlaufende Brom-Addition an das Dichlor-acetylen führte in völliger Übereinstimmung mit den energetischen Gesetzen nur zu dem bereits bekannten, bei 4.9° (van der Walle gibt 4.4° an) schmelzenden Dibromid, dessen stabiles Stereoisomeres bisher noch fehlt.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Dichlor-acetylens diente ein Glasrohr von 2½ cm innerer Weite und 150 cm Länge. Das eine Ende war im Abstand von 20 cm im Winkel von 60° nach oben gebogen und diente zum Einfüllen des Ätzkalis und zur Aufnahme des Tropftrichters, durch dessen Stiel mittels eines T-Ansatzes indifferentes Gas durch die Röhre geleitet wird. Das andere Ende des Rohres ist zur Biegerohrweite ausgezogen und zur Fortleitung des Reaktionsproduktes mit einem Schliff versehen, da Gummiverbindungen vor Beendigung eines Versuches zerstört werden, auch wenn in der Verbindung der Röhren Glas an Glas stößt. In den 130 cm langen geraden Teil der Röhre werden 250 g Kaliumhydroxyd eingefüllt, wodurch er nur bis zu einem Drittel seines Durchmessers gefüllt wird, was notwendig ist, weil der Inhalt während der Reaktion stark aufquillt. Das Kaliumhydroxyd wird vor dem Einfüllen in einer Silberschale so lange geschmolzen, bis es bei 200° erstarrt. Es läßt sich während des Erstarrens durch einen Metallspatel leicht so zerteilen, daß eine Granulierung zu etwa erbsengroßen Stücken erreicht wird. Es wird noch heiß in die Röhre eingefüllt und möglichst gleichmäßig verteilt, da sonst durch das starke Aufquellen eine völlige Verstopfung der Röhre

⁵⁾ H. van der Walle, Bull. soc. chim. Belgique **29**, 307 [1920]; C. **1921**, I 1016.

⁶⁾ L. B. Howell u. W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1005 [1920]; **45**, 186 [1923].

⁷⁾ B. **60**, 624 [1927]; **61**, 2119, 2124 [1928].

während des Versuches eintreten kann, für welchen Fall man sich zum Weiterdestillieren des erhaltenen Reaktionsproduktes von vornherein durch eine parallel der Reaktionsröhre geführte direkt in die Vorlage führende Nebenleitung für Stickstoff vorsieht. Der verwendete Stickstoff aus Stahlflaschen wurde zur Befreiung von seinem sehr erheblichen Sauerstoff-Gehalt über glühendes Kupfer geleitet, zu dessen dauernder Regenerierung gleichzeitig eine ungefähr entsprechende Wasserstoff-Menge aus einer Stahlflasche dem Stickstoff vor dem Überleiten über das Kupfer beigemischt wurde. In den sehr langsamen Gasstrom wurde vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr ein Quecksilber-Sicherheitsauslaß für den Fall und zum Anzeigen einer Verstopfung eingeschaltet. Zur Heizung der 130 cm langen Rohrstrecke dienten 3 selbstgewickelte Widerstandsöfen, die vor dem Beginn des Versuchs auf die Temperatur von 130° eingestellt worden waren. An den Schliff wird eine in die Mitte eines Claisen-Kolbens führende Gasableitungsröhre angesetzt. In dem durch Eiswasser abgekühlten Claisen-Kolben von etwa 50 ccm Inhalt befinden sich einige Stückchen Kaliumhydroxyd zum Trocknen und zur Erleichterung des Siedens. Aus dem Claisen-Kolben wird dann nach beendeter Darstellung das Reaktionsprodukt unter Beobachtung des Siedepunktes in einen zweiten Fraktionskolben destilliert, in dem sich in der Regel ein Lösungsmittel befindet. Aus dieser zweiten Vorlage können die Gase durch einen Wasserverschluß in die Luft geleitet werden. Der Hahn des Tropftrichters und der Schliff werden nicht mit Fett, sondern mit sirupöser Phosphorsäure geschmiert.

Die angegebene Füllung reicht zur Zerlegung von 50 g Trichlor-äthylen völlig aus, dasselbe wird im Laufe von 3 Stdn. in die angeheizte Röhre eingetropf. Das Reaktionsprodukt ging bei der Destillation zwischen 28.5 und 29.5° (743 mm) bis auf wenige Tropfen über, bei früheren Versuchen (1925) war mit in das siedende Dichlor-acetylen eintauchendem Thermometer der Siedepunkt zu 31° (753 mm) bestimmt worden, wobei aber anscheinend etwas überhitzt worden war. Der richtige (korr.) Siedepunkt dürfte bei 29°, 743 mm liegen. Aus dem bei 4 Versuchen dem Augenmaß nach in der gleichen Ausbeute erhaltenen Dichlor-acetylen wurde in einem Fall nach dem Überdestillieren in 100 ccm gekühlten Tetrachlorkohlenstoff durch Zugabe von Bromlösung in demselben Lösungsmittel das Dibromid hergestellt, das in einer Menge von 63 g erhalten wurde, was einer Dichlor-acetylen-Ausbeute von 23.4 g = 65% d. Th. entspricht.

Der Siedepunkt des Dibromids $\text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{Br}$ wurde bei 13 mm zu 58.5–59.5° ermittelt, was in guter Übereinstimmung mit der Angabe von van der Walle (l. c.) steht, der den Sdp.₁₈ 61.5° angibt. Der Schmp. lag nach 2-maliger Fraktionierung scharf bei 4.9° (korr. mit eintauchendem Thermometer bestimmt), was mit der Angabe von der Walles (4.4°) ebenfalls in guter Übereinstimmung steht.

Das durch langsam verlaufende Jod-Addition in ätherischer Lösung erhaltene Dijodid vom Schmp. 70° krystallisiert aus Äther oder Petroläther in großen flachen, völlig glasklaren Tafeln von ganz schwach citronengelber Färbung und spaltet bei der Belichtung durch Sonnenlicht sehr schnell unter Violett-färbung Jod ab, ebenso bei der Destillation im Schmelzpunktsröhrchen. Es besitzt einen nicht übermäßig penetranten, aber sehr charakteristischen Geruch.

50.75 mg Sbst. gaben nach Carius 110 mg (AgCl + AgJ). — 103.1 mg (AgCl + AgJ)-Mischung gaben im Cl₂-Strom 78 mg AgCl.

C₂Cl₂J₂. Ber. Cl 20.33, J 72.78. Gef. Cl 20.12, J 73.22.

Die Mikroanalyse und die Darstellung und Reinigung des Dibromides wurde von Frl. Dipl.-Ing. L. Leder ausgeführt.