

form und Acetylen-tetrachlorid, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.2403 g Subst.: 0.0579 g AgCl, 0.0948 g BaSO₄, 0.0943 g HgS. — 0.1873 g Subst.: 0.0446 g AgCl, 0.0753 g BaSO₄, 0.0729 g HgS.

C₁₄H₁₀O₅ClSHg. Ber. Cl 5.91, S 5.35, Hg 33.47.
Gef. „ 5.96, 5.89, „ 5.41, 5.52, „ 33.83, 33.56.

Optisches Verhalten: In Alkohol ist die Verbindung zu schwer löslich, als daß eine Drehung darin hätte beobachtet werden können. In Acetylen-tetrachlorid wurde bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} (c = 2.708) = -3.51^{\circ} \times 100/2 \times 2.708 = -64.81^{\circ}.$$

β -1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl-glucosiose, (CH₃.CO)₄C₆H₇O₅. S.CO.C₆H₅: 1 g Tetraacetat, gelöst in 10 ccm Chloroform, werden in ein Gemisch von 8 ccm Benzoylchlorid und 8 ccm Pyridin eingegossen. Die Mischung erwärmt sich ein wenig und färbt sich rötlich. Nach 24 Stdn. wird die nun rote Lösung mit Chloroform verdünnt und sodann in Wasser eingetragen. Die abgehobene Chloroform-Schicht wird mit verd. Schwefelsäure und darauf mit Bicarbonat-Lösung gewaschen und im Vakuum eingedampft. Nach mehrmaligem Abdampfen des Rückstandes mit Alkohol hinterbleibt ein Sirup, der unter Zusatz von Tierkohle mit Ligroin ausgekocht wird. Aus dem erkaltenden Ligroin scheiden sich in einer Ausbeute von 1 g farblose Krystalle ab. Man reinigt sie durch 2-maliges Umkrystallisieren aus absol. Alkohol und erhält so die Verbindung in derben Nadeln vom Schmp. 126°. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, auch noch ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung wird der Schwefel nur sehr schwer herausgespalten.

0.1514 g Subst.: 0.0760 g BaSO₄.
C₂₁H₂₄O₁₀S. Ber. S 6.83. Gef. S 6.89.

Optisches Verhalten:

$$[\alpha]_D^{20} (c = 2.732 \text{ in Acetylen-tetrachlorid}) = -0.68^{\circ} \times 100/2 \times 2.732 = -12.44^{\circ}.$$

207. Erwin Ott und Kurt Packendorff: Über das Dichlor-acetylen (II.) und den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf den stereochemischen Verlauf der Halogen-Addition an die Acetylen-Bindung.

[Aus d. Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule in Stuttgart.]
(Eingegangen am 16. April 1931.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist eine Methode beschrieben worden, die es ermöglicht, aus Trichlor-äthylen mit festem granuliertem Kaliumhydroxyd bei 130° in befriedigender Ausbeute reines Dichlor-acetylen darzustellen. Es ist dabei nicht hinzugefügt worden, daß bei den 4 Versuchen, die ohne jeden Zwischenfall je 23 g Dichlor-acetylen lieferten, dessen Reinheit durch Kontrolle des Siedepunkts festgestellt wurde, technisches Kaliumhydroxyd in Stücken zum Granulieren verwendet worden war. Später ausgeführte Darstellungen, bei denen reines Kaliumhydroxyd in Stangen zum Entwässern und Granulieren für die Rohrfüllung Verwendung fand, lehrten,

¹⁾ B. 63, 1941 [1930].

daß für die gefahrlose Durchführung der Darstellung eine im technischen Präparat vorhandene Verunreinigung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die aus dem reinen Präparat hergestellte Rohrfüllung reagierte nämlich bei 130° stets unter Feuer-Erscheinung mit dem Trichlor-äthylen, der beim Fortsetzen des Zutropfens nach kurzer Zeit eine heftige Explosion unter Zertrümmerung der Apparatur folgte. Die genaue Untersuchung ergab, daß nicht der Carbonat-, sondern ein kleiner Silicat-Gehalt (0.65% SiO₂ im technischen Kaliumhydroxyd) die regulierende, Explosionen verhindernde Wirkung ausübt und damit von viel ausschlaggebenderer Bedeutung für die gefahrlose Ausführung der Darstellung ist als die ganz genaue Einhaltung der Reaktions-Temperatur von 130° unter Vermeidung geringfügiger Überhitzungen. Ein Zusatz von 1% käuflicher Wasserglas-Lösung mit einem Silicat-Gehalt von etwa 50% beim Granulieren von reinem Kaliumhydroxyd in Stangen liefert eine Rohrfüllung, welche die günstigen Ergebnisse der früheren Versuche sicher reproduziert. Erhöht man den Silicat-Zusatz auf 10%, so wird das Präparat bei 130° gegenüber dem Trichlor-äthylen wirkungslos. Es greift dann auch die Kaliumhydroxyd-Schmelze beim Granulieren die Nickel- oder Silberschale nicht mehr an, was bei der aus reinem und aus silicat-armem Kaliumhydroxyd hergestellten Schmelze der Fall ist und an der geringen Schwarzfärbung der granulierten Masse zu erkennen ist. Man kann aber auch mit der aus reinem Kaliumhydroxyd hergestellten Rohrfüllung eine gefahrlose Darstellung durchführen, wenn man beim Zutropfen des Trichlor-äthylens statt eines langsamen einen schnellen Strom des luft-freien Gases durchleitet. Bei der großen Aktivität der reinen Base tritt die Chlorwasserstoff-Abspaltung dabei trotzdem völlig ein, nur muß man jetzt für die völlige Zurückhaltung des Dichlor-acetylens eine etwa $\frac{1}{2}$ m lange Schüttel-Ente aus 3–4 cm weitem Glasrohr als Absorptionsgefäß wählen, in welcher eines der früher genannten Lösungsmittel bei 0° öfters bewegt wird. Endlich bewirkt auch ein Zusatz von 5% Äther zu dem Trichlor-äthylen, daß dieses auch bei Anwendung des silicat-freien, hochaktiven Kaliumhydroxyds und beim Eintropfen im ganz langsamen Gasstrom völlig gefahrlos zur Reaktion kommt. Für die Darstellung des reinen, von Lösungsmittel freien Dichlor-äthylens ist aber der oben erwähnte 1-proz. Silicat-Zusatz und die Anwendung eines ganz langsamen Stromes des indifferenten, luft-freien Gases das zweckmäßigste Verfahren.

Zu der in der letzten Mitteilung gemachten Angabe über die Wirkung des Äthers als Lösungsmittel, das die Autoxydation des Dichlor-acetylens selbst beim Durchleiten von reinem Sauerstoff so gut wie völlig verhindert²⁾, sind noch einige interessante Beobachtungen nachzutragen. Bei der Destillation einer stark konzentrierten Lösung des Dichlor-acetylens in Äther an einer Fraktionierkolonne geht bei 32.5° (743 mm) eine Fraktion über, deren Gehalt an Dichlor-acetylen der höchste ist. Durch Destillation von Vorlauf und Nachlauf können weitere Mengen dieser konstant siedenden Mischung gewonnen werden. Eine Gehalts-Bestimmung dieser Fraktion durch Zusatz von überschüssigem Jod und Zurücktitration des unverbrauchten Jods ergab einen Gehalt von 62% an Dichlor-acetylen, wobei aber bei der

²⁾ Man kann das bei der Zerstörung einer Gummibindung an einer Apparatur herausbrennende Flämmchen von entweichendem Dichlor-acetylen durch einen mit Äther getränkten Wattebausch mit völliger Sicherheit ablöschen!

Flüchtigkeit des Jods der richtige Wert um einige Prozente niedriger anzusetzen ist.

Für eine Molekülverbindung von Äther und Dichlor-acetylen berechnet sich ein Gehalt von 56.2% an letzterem. Diese Molekülverbindung ist zwar völlig unempfindlich gegen Sauerstoff, sie ist aber locker, besitzt den charakteristischen Geruch beider Komponenten und zerfällt beim Mischen mit Wasser, in dem sich der Äther sehr viel leichter löst und sich das nunmehr abgeschiedene Dichlor-acetylen entzündet. An dieser bequem zu handhabenden Molekülverbindung mit Äther sind im Pharmakologischen Institut der Universität Tübingen von Prof. Haffner, dem wir für seine freundliche Mitwirkung danken, die physiologischen Wirkungen bei der Inhalation untersucht worden, was im Hinblick auf die bekannten narkotischen Wirkungen der Halogenalkyle und des Acetylens selbst von besonderem Interesse war. Es hat sich ergeben, daß diese Lösungen etwa doppelt so stark narkotisch wirken wie Äther allein. Sie erwiesen sich aber auch als wesentlich giftiger. Bei Mäusen, die bis zur „chirurgischen Narkose“ betäubt worden waren, trat stets der Tod durch Lähmung der Atmung und wohl auch des Kreislaufs ein, Lungen-Ödem wurde aber nach 1-stdg. Narkose nicht beobachtet.

Im Dunkeln aufbewahrt, sind die Lösungen in Äther in Form dieser sehr lockeren Molekülverbindung unbegrenzt haltbar, bei der Belichtung aber, besonders in Gefäßen aus Pyrex- oder Quarzglas, sowohl im zerstreuten Tageslicht, als auch im Sonnenlicht oder im Licht der Quecksilberlampe geht die lockere Molekülverbindung in mehrere, sehr stabile, chemische Verbindungen über, die beim Abdestillieren des Äthers als ziemlich dünnflüssiges, farbloses Öl von angenehmem, sehr charakteristischem Geruch zurückbleiben. Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck ließ sich eine Refraktion vom Sdp.₁₈ 47.5° isolieren, deren Analyse annähernd (Cl um 0.8% zu hoch) auf eine chemische Verbindung im Verhältnis von 1 Mol. Dichlor-acetylen: 1 Mol. Äther stimmte. Die Bestimmung der Molekular-Refraktion dieser Verbindung führte zu dem sehr eindeutigen, aber überraschenden Ergebnis, daß diese Verbindung gar keine Lücken-Bindung, weder eine doppelte noch eine 3-fache, mehr enthält. Mit diesem Ergebnis steht auch ihr chemisches Verhalten, eine ganz außerordentliche Resistenz gegenüber Brom und Ozon, in vorzüglichem Einklang. Eine Formel läßt sich bei dieser Sachlage nicht aufstellen. Bei der Anwendung der Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel ergab sich, daß beide Äthylgruppen durch Jodwasserstoffsäure als Äthyljodid abspaltbar sind, daß aber die Abspaltung der zweiten Gruppe so schwer erfolgt, daß die Werte sehr erheblich unter den für 2 Gruppen berechneten zurückbleiben.

Auch diese stabile chemische Verbindung zeigt in ihren physiologischen Wirkungen noch sehr ausgesprochen die narkotischen Eigenschaften ihrer Komponenten. Nach einer Untersuchung von Prof. Haffner, Tübingen, entspricht sie in ihrem Wirkungsgrad ungefähr dem Trichlor-isopropylalkohol (Isopral) und dem Aceton-Chloroform (Chloreton). Die therapeutische Breite ist aber noch geringer als bei diesen, was sie im Verein mit ihrer geringen Wasser-Löslichkeit, die wesentlich unterhalb von 1% liegt, für eine praktische Verwendung unbrauchbar macht. In ihrer Wirkungsweise als Narkotikum und auch in ihrem Geruch erinnert die Verbindung stark an die in Wasser schwer löslichen höheren Homologen des Amylen-Hydrats.

Neben dieser Verbindung, die weitaus das Hauptprodukt der Licht-Reaktion darstellt, wurde in kleiner Menge eine zweite Verbindung vom Sdp.₁₈ 110° isoliert, deren Analyse auf das gleiche Molekülverhältnis, dem höheren Siedepunkt entsprechend aber wohl 2:2 Mol., hinweist. Der hier um 2.7% zu hohe Chlorgehalt deutet wie bei der zuerst genannten Verbindung auf die Anwesenheit eines Polymeren des Dichlor-acetylens hin, das sich nicht völlig abtrennen läßt.

In ätherischen Lösungen wird also die Reaktionsfähigkeit des Dichlor-acetylens durch die Bildung einer lockeren Molekülverbindung so herabgesetzt, daß die Autoxydation nicht mehr stattfindet, und daß andere Reaktionen in ihrer Geschwindigkeit sehr stark gehemmt werden. Die Anwendung verschiedener Lösungsmittel (Äther und Tetrachlorkohlenstoff) zur Änderung der Additions-Geschwindigkeit bei der Jod-Addition hat es nun ermöglicht, den Einfluß der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten auf den stereochemischen Verlauf der Addition unter Bildung *cis-trans*-isomerer Äthylen-Verbindungen in ähnlicher Weise zu verfolgen, wie dies früher für den Verlauf der Halbhydrierung geschehen ist³⁾. In vollständiger Übereinstimmung mit den damals festgestellten, rein energetischen Gesetzmäßigkeiten bei der Wasserstoff-Addition hat sich nun hier auch für die Jod-Addition bei der Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gezeigt, daß durch die Erhöhung der Additions-geschwindigkeit die Menge des flüssigen, energie-reicheren Dichlor-dijod-äthylens gegenüber dem Gehalt an der in der letzten Mitteilung beschriebenen, hochschmelzenden Form so stark vermehren läßt, daß nunmehr etwa 10% an flüssigem, neben 90% festem Additionsprodukt erhalten werden können, während in ätherischer Lösung nur gerade noch erkennbare Spuren des flüssigen, neben dem festen Additionsprodukt gebildet werden. Die mit großer Heftigkeit verlaufende Addition von Chlor an das Dijod-acetylen endlich erfolgt, wie schon in der letzten Mitteilung hervorgehoben wurde, unter Bildung des flüssigen, energie-reicheren Dichlor-dijod-äthylens allein.

Diese vollständige Reihe von Halogen-Additionen unter Bildung der geometrisch-isomeren Äthylene in wechselndem, durch die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit gesetzmäßig zu beeinflussendem Mengenverhältnis kann nun noch durch die richtige Deutung der vor 20 Jahren experimentell genau untersuchten, aber theoretisch falsch gedeuteten Brom-Addition an die Acetylen-dicarbon-säure⁴⁾ unter wechselnden Versuchs-Bedingungen ergänzt werden: Die Addition unter Licht-Ausschluß ist in wäßriger Lösung nach 1-wöchiger Dauer noch nicht beendet, bei diesem Additions-Verlauf mit sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit entsteht von den beiden möglichen Additionsprodukten nur noch die hochschmelzende Dibrom-fumarsäure allein. Belichtung erhöht die Additions-geschwindigkeit so stark, daß die Addition im Sonnenlicht in wenigen Stunden völlig beendet ist. Nunmehr werden aber durch die erhöhte Geschwindigkeit des Additionsvorgangs neben der Dibrom-fumarsäure sehr erhebliche Mengen (bis etwa 25%) der niedriger schmelzenden, energie-reicheren Dibrom-maleinsäure gebildet.

³⁾ E. Ott u. R. Schröter, B. **60**, 624 [1927].

⁴⁾ E. Ott, A. **392**, 265—266 [1912].

Beschreibung der Versuche.

Verbindungen, die aus Dichlor-acetylen und Äther unter der Einwirkung des Lichtes entstehen.

I. Öl vom Sdp.₁₈ 47.5°. 44.1 mg Sbst.: 76.0 mg AgCl (nach Carius). — 55.9 mg Sbst.: 96.8 mg AgCl. — 14.2 mg Sbst.: 27.8 mg AgJ (nach Zeisel). — 12.6 mg Sbst. gaben mit 142.9 mg Campher (Schmp. 174°) nach Rast bei einem unscharfen Schmp. von 150—152° eine Depression von 22—24°.

$C_6H_{10}OCl_2$. Ber. Molgew. 168.99. Gef. Molgew. 160.3 für $\Delta = 22^\circ$, 153.7 für $\Delta = 23^\circ$.

$C_6H_{10}OCl_2$. Ber. für Cl 41.96, für C_2H_5 17.18%, für $(C_2H_5)_2$ 34.36%. Gef. Cl 42.63, 42.84, C_2H_5 24.21%.

$n_D^{20} = 1.1753$, Molgew. 168.99, $n_D^{20} = 1.45007$, $n_D^{20} = 1.45984$, $n_{Hg}^{20} (435.9) = 1.46559$.

$C_6H_{10}OCl_2$. Ber. Molrefrakt. α 38.90, Molrefrakt. β 39.51. Gef. Molrefrakt. α 38.65 Molrefrakt. β 39.37. Molrefrakt. $Hg_{435.9}$ 39.8.

II. Öl vom Sdp.₁₈ 110°: 26.6 mg Sbst.: 46.88 mg AgCl (nach Carius). — 8.2 mg Sbst.: 9.7 mg AgJ (nach Zeisel).

$[C_6H_{10}OCl_2]_x$. Ber. Cl 41.96, C_2H_5 17.18, $(C_2H_5)_2$ 34.36.

Gef. „ 44.61, „ 14.63.

$n_D^{20} = 1.49686$, $n_D^{20} = 1.50937$, $n_{Hg}^{20} = 1.50356$, $n_{Hg}^{20} = 1.51600$.

Flüssige Brom-¹⁾ und Jod-Additionsprodukte des Dichlor-acetylens.

Das in der letzten Mitteilung¹⁾ beschriebene, schon von H. van der Walle (l. c.) durch Bromierung von *symm.* Dichlor-äthylen erhaltene Dichlor-dibrom-äthylen ist seither noch durch die nachfolgende Messung der Refraktion weiter gekennzeichnet worden:

Schmp. 4.9° (4.4°⁵⁾, Sdp.₁₃ 59° (Sdp.₁₈ 61.5°), $d_4^{20} = 2.3030$ ($d_4^{16} = 2.3036$), $n_D^{19.6} = 1.57432$ (1.57506), $n_D^{19.6} = 1.57946$ ($n_D^{19.6} = 1.57984$), $n_{Hg}^{19.6} = 1.59229$ (1.59324), $n_{Hg}^{19.6} = 1.58374$, $n_{Hg}^{19.6} = 1.60293$. Molgew. 254.75.

$C_2Cl_2Br_2$ |[—]. Ber. Molrefrakt. α 35.98, Molrefrakt. β 36.78.

Gef. „ 36.52, „ 37.45.

Dichlor-dijod-äthylen (flüssige Form): Erhalten neben 90% der festen Form vom Schmp. 70° bei der heftig verlaufenden Addition von Jod an Dichlor-acetylen in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels krystallisierte die Hauptmenge des hochschmelzenden Dijodids aus und wurde durch scharfes Absaugen auf einer Glassinter-Nutsche von dem anhaftenden flüssigen Dijodid möglichst getrennt. Das abgesaugte, flüssige Dijodid wurde dann mehrfach im Hochvakuum fraktioniert, bis sich auch aus den letzten Tropfen des Destillats keine hochschmelzende Form mehr abschied. Es stellt im reinen Zustand eine schwach gelbe Flüssigkeit von sehr intensivem, nicht sehr unangenehmem Geruch dar, die Glas gar nicht benetzt und beim Stehen, auch unter Licht-Abschluß, sich allmählich unter Jod-Abspaltung dunkler gelb und schließlich violett färbt. Da es, wie schon in der letzten Mitteilung¹⁾ erwähnt wurde, bereits von L. B. Howell und W. A. Noyes (l. c.) bei der Einwirkung von Chlor auf das Dijod-acetylen als einziges faßbares Zersetzungsprodukt eines primär entstehenden

⁵⁾ Die in () beigefügten Zahlen stammen von van der Walle.

Jodidchlorids gewonnen worden ist, geben wir auch hier wiederum in Klammern zum Vergleich die von den beiden genannten Autoren gefundenen Konstanten mit an, aus denen, wie bei dem flüssigen Dibromid, wiederum die völlige Identität hervorgeht:

Schmp. $5-7^{\circ}$ ($2.5-3^{\circ}$), Sdp._{0.08} 72° (Sdp.₂₅₋₂₆ $127.5-128.5^{\circ}$, 243.4° Atm.-Druck unt. Zers.). $d_4^{20} = 2.9437$ ($d_{30}^{20} = 2.934$), Molgew. 348.77.

59.3 mg Sbst.: 128.32 mg AgCl + AgJ (nach Carius), nach dem Behandeln mit Chlor 97.39 mg AgCl.

$C_2Cl_2J_2$. Ber. Cl 20.33, J 72.79. Gef. Cl 20.36, J 72.48.

$n_D^{20} = 1.69717$, $n_D^{30} = 1.72798$.

$C_2Cl_2J_2$ |[—]. Ber. Molrefrakt. α 45.89, Molrefrakt. β 47.23.

Gef. „ 45.66, „ 47.19.

Autoxydation: Außer den in der ersten Mitteilung erwähnten gasförmigen Produkten Phosgen, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, konnte bei Versuchen in größerem Maßstabe als weiteres Produkt sehr vorsichtiger Autoxydation des mit Kohlendioxyd stark verdünnten Dichloracetyls ein gelbes Öl durch Überleiten der dicken Nebel, die sich beim Zusammentreffen mit der Luft bilden, über eine längere Schicht Glaswolle gewonnen werden. Dasselbe ging bei 18 mm Druck zwischen $110-170^{\circ}$ über, ohne einen Haltepunkt erkennen zu lassen. Es ist ein Gemisch, das Säurechlorid-Geruch besitzt und auch mit Anilin unter Bildung eines Anilids vom Schmp. 186° reagierte. Aus den Analysen-Zahlen des Autoxydationsproduktes läßt sich keine brauchbare Formel ableiten, die Übereinstimmung mit der Formel $[CO.Cl]_x$ des Oxalylchlorids läßt sich nicht zu einer Strukturformel verwerten, noch viel weniger ist mit den Analysen-Zahlen des Anilids anzufangen:

34.9 mg Öl: 78.6 mg AgCl (nach Carius).

$(COCl)_x$. Ber. Cl 55.87. Gef. Cl 55.71.

31.2 mg Anilid 44.65 mg AgCl (nach Carius). — 7.81 mg Sbst.: 0.45 ccm N (21° , 743 mm) (nach Dumas).

Gef. Cl 3.54, N 6.68.

208. Giovanni Devoto: Über die Struktur des Harnstoffs in wäßriger Lösung.

(Eingegangen am 23. März 1931.)

Gegen die von mir auf Grund dielektrischer Daten¹⁾ vorgeschlagene polare Formel des Harnstoffs in wäßriger Lösung hat kürzlich Ebert²⁾ verschiedene Einwände erhoben, auf die ich jetzt Punkt für Punkt eingehen möchte.

I. Zunächst zeigt Ebert, daß man sich bei wäßrigen Lösungen nicht auf die Theorie der Dipolmomente verlassen kann. Das ist eine Tatsache, an der niemand zweifelt: ein Beweis dafür ist, daß der einzige Hinweis, der sich in meiner Arbeit auf diese Frage findet, gerade besagt, daß die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften in polaren Lösungsmitteln nur empirischen Charakter habe. Die Frage ist ganz anderer, nämlich rein experimenteller Natur. Die experimentellen Tatsachen sind folgende:

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **60**, 520 [1930].

²⁾ B. **64**, 679 [1931].