Mittheilungen aus dem Kent Chemical Laboratory der
University of Chicago, U. S. A.

Ueber das Phenylacetylen, seine Salze und seine
Halogensubstitutionsproducte;

von J. V. Nef.

(Eingelaufen am 17. Juli 1899.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich die Existenz von zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen, C_2H_2 , und deren Substitutionsproducten festgestellt, und das auffallende Verhalten des Dijodacetylids, $CJ_2:C$, und des Bromacetylids, $CHBr:C$, beschrieben. Ich habe damals, auf Grund des in der Literatur beschriebenen Verhaltens des Jodallylens, Jodphenylacetylens und einiger von Lespieu dargestellten Allylenderivate, in einer Anmerkung die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Körper, sowie auch die Salze der monoalkylylirten Acetylene, als Derivate des Acetylids, $H_2C=C$, anzusehen seien. Die weitere Untersuchung hat aber gezeigt, dass alle diese Substanzen wirklich Derivate des Acetylens sind. Im Gegensatz zu den giftigen, schauerhaft riechenden Acetylidenkörpern sind sie süß riechende, nicht giftige Substanzen, welche in mancher Beziehung ein interessantes Verhalten zeigen.

Trotz eifrigen Suchens ist es mir nicht gelungen, Isomere, welche zu je einer Reihe gehören, zu isoliren. Die Eigenschaften der halogenirten Acetylidene sind aber so auffallend verschieden von denen der halogenirten Acetylene, dass hierdurch eine weitere Stütze für die Constitution der zuerst genannten Körper gewonnen wird.

Der von Baeyer²⁾ als Jodacetylen angesehene Körper, welcher so giftige Eigenschaften besitzt, stellte sich bei weiterer

¹⁾ Diese Annalen **298**, 361—363.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2274; vergl. diese Annalen **298**, 362.

Untersuchung als Dijodacetylidin heraus. Da das Jodacetylen von Paternò und Peratoner³⁾, analog dem Jodallylen, Chlor-, Brom- und Jodphenylacetylen, einen angenehm riechenden, nicht giftigen Körper darstellt, so ist anzunehmen, dass es der Acetylen-Reihe $JC\equiv CH$ angehört; die spontan entzündlichen, giftigen Körper, C_2HCl und C_2HBr , gehören dagegen der Acetyliden-Reihe an. Es müssen somit bei den Derivaten C_2HX (wo $X = Cl, Br$ oder J ist) Gleichgewichtsverhältnisse⁴⁾ dazu beitragen, dass die Körper in die Acetylen- oder in die Acetyliden-Reihe übergehen. So giebt z. B. unsymmetrisches Dibromäthylen, $Br_2C=CH_2$, mit alkoholischem Kali nur Bromacetylidin und nicht Bromacetylen.

Was die Constitution der Acetylen-salze anbetrifft, so ist es mir nicht gelungen, einen entscheidenden Beweis für ihre Acetyliden-natur zu erbringen; ich halte deshalb, bis auf Weiteres, diese Auffassung nicht für bewiesen, sondern nur für wahrscheinlich. Dagegen liegt vorläufig kein Grund vor, die ältere Auffassung betreffs der Constitution der Salze der monosubstituirten Acetylene zu ändern.

A. Ueber die Darstellung von Phenylacetylen.

Das von Glaser entdeckte Phenylacetylen gehört immer noch zu den schwer zugänglichen Substanzen: es wurde von Glaser⁵⁾ durch Erhitzen von Phenylpropionsäure, sowie auch aus α - und ω -Bromstyrol mittelst alkoholischem Kali dargestellt. Später erhielt es Friedel⁶⁾ durch Behandlung des aus Acetophenon und Phosphorpentachlorid entstandenen Chlorids mit Kali. Die Ausbeuten, namentlich aus den halogenirten Styrolen, liessen aber viel zu wünschen übrig, sodass in neuerer Zeit

³⁾ Gazz. chim. ital. **19**, 584.

⁴⁾ Diese Annalen **287**, 355.

⁵⁾ Diese Annalen **154**, 151; vergl. Holleman, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3080; vergl. auch Bull. soc. chim. **35**, 55, Friedel und Balsohn.

⁶⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 124.

diese Substanz meistens nach der Methode von Morgan⁷⁾ durch Destilliren von Acetophenonchlorid bei vermindertem Druck über stark erhitzten Aetzkalk — eine ziemlich mühevollen Arbeit — dargestellt worden ist. Es war deshalb vor allem nöthig, eine geeignetere Darstellungsmethode für Phenylacetylen auszuarbeiten. Es ist klar, dass man hierzu von Acetophenon oder Zimmtsäure ausgehen muss. Setzt man allmählich 178 g Phosphorpentachlorid zu 100 g Acetophenon und erwärmt dann auf 40°, bis Lösung eintritt, so entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Nach dem Eingiessen in viel Wasser, Decantiren, Waschen mit Natronlauge, Trocknen mit Chlorcalcium werden 117 g Rohproduct erhalten, wovon 105 g zwischen 93° bis 110° (hauptsächlich von 93—95°) unter 20 mm Druck übergehen. Daraus ergibt sich, was auch der Versuch, mit Brom ein Dibromid zu erhalten, zeigt, dass keine einheitliche Substanz vorliegt; die Hauptmenge des Productes besteht aber zweifellos aus α -Chlorstyrol. Versucht man, dasselbe (100 g) nach der Methode von Morgan in Phenylacetylen überzuführen, so erhält man 30—35 g Destillat — ein Gemisch von Acetophenon, unverändertem Chlorstyrol, Styrol und Phenylacetylen, woraus nach fractionirter Destillation das Phenylacetylen nur durch Ueberführung in das Kupfersalz in reinem Zustande isolirt werden kann. In ähnlicher Weise wurde gefunden, dass ω -Bromstyrol, über sehr stark erhitzten Aetzkalk geleitet, wenn auch viel *viel schwieriger* als α -Chlorstyrol, unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Phenylacetylen übergeführt wird, dass aber auch hier gleichzeitig Styrol entsteht und sehr viel Bromstyrol unverändert bleibt.

Endlich wurde gefunden, dass Phenylacetylen in ausgezeichneter Ausbeute sowohl aus ω -Bromstyrol als aus rohem α -Chlorstyrol entsteht beim Erhitzen mit wenig Alkohol und drei Molekülen festen Aetzkalis auf 120—140°.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. **29**, 164; vergl. Peratoner, Chem. Centralbl. 1892, II, 737.

ω-Bromstyrol aus Zimmtsäure.

Das von Glaser und von Fittig und Binder aus Zimmtsäuredibromid durch Kochen mit Wasser erhaltene *ω*-Bromstyrol⁸⁾ kann in kurzer Zeit und in beliebig grosser Menge wie folgt aus Zimmtsäure dargestellt werden: 100 g Zimmtsäure werden in 500—600 g heissem Chloroform gelöst, die Lösung wird abgekühlt, bis eben Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Unter Umschütteln und gleichzeitigem Kühlen werden dann 108 g Brom (in 60 g Chloroform gelöst) in zwei bis drei Portionen rasch hinzugesetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich das Dibromid unter bedeutender Erwärmung und geringer Bromwasserstoff-Entwicklung fast vollständig ab (180—190 g); das Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Chloroforms 18 g bis 28 g öligen Rückstand, der ebenfalls ohne Weiteres zur Darstellung von Bromstyrol benutzt werden kann.

Je 200 g Zimmtsäuredibromid werden mit 1140 ccm zehncprocentiger Sodalösung eine Stunde lang auf 100° erhitzt, das gebildete *ω*-Bromstyrol wird mittelst eines Scheidetrichters abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und dann ohne Weiteres zur Darstellung von Phenylacetylen benutzt.

ω-Bromstyrol ist ein hyacinthartig riechendes Oel, welches auf der Haut stark brennt; es siedet bei 108° unter 20 mm, bei 122° unter 36 mm Druck und erstarrt sofort im Gefriergemisch. Spec. Gew. = 1,39 bei 24,8° (Westphal). Bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Alkohol bleibt es unverändert. 20 g Substanz, mit einer Lösung von 9,8 g Aetzkali (1½ Moleküle) in 40 g Alkohol 12 Stunden lang auf 120—130° erhitzt, gaben, neben 2 g Phenylacetylen, 12 g unverändertes Bromstyrol. Sein Verhalten beim Leiten über zur Rothgluth erhitzten Aetzkalk ist schon oben erwähnt worden.

Sehr merkwürdig ist nun die Thatsache, dass metallisches Natrium in Drahtform (5,2 g, entsprechend zwei Atomgewichten),

⁸⁾ Diese Annalen **154**, 168; **195**, 142.

Annalen der Chemie 308. Bd.

Bromstyrol (20 g), in der fünffachen Menge absoluten Aethers aufgelöst, in kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Phenylacetylnatrium und Bromnatrium überführt. Dabei entweicht kein Wasserstoff, die Lösung enthält Styrol und Metastyrol; der Niederschlag giebt nach dem Abfiltriren, Behandeln mit Alkohol und Wasser 2,7 g Phenylacetylen vom Siedep. 142° bis 144° , woraus 3,75 g Phenylacetylsilber gewonnen werden. Hierdurch wird die auffallende, von Glaser entdeckte Synthese⁹⁾ der Phenylpropionsäure aus ω -Bromstyrol, Natrium und Kohlendioxyd ohne Weiteres verständlich. Der Versuch beweist ferner, dass *metallisches Natrium* aus Alkylhaloïden in absolut ätherischer Verdünnung *viel leichter als alkoholisches Kali* Halogenwasserstoff abspaltet. Die Anwendung dieser Beobachtung namentlich auf die Würtz'schen und die Fittig'schen Synthesen fällt sofort auf¹⁰⁾; auch wird hierdurch klargelegt, warum die Umsetzungen viel heftiger bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Aether) stattfinden.

Die Ueberführung von ω -Bromstyrol in Phenylacetylen.

150 g Bromstyrol, 132 g absoluter Alkohol und 150 g Aetzkali (in Stücken) werden unter Rückfluss sechs bis acht Stunden auf 130 — 135° erhitzt. Nach Zusatz von viel Wasser, Extrahiren mit Aether und Trocknen mit Chlorcalcium wird unter vermindertem Druck fractionirt. Die unter 20 mm Druck höher als 60° siedenden Antheile werden, um vorhandenes Bromstyrol völlig zu entfernen, nochmals mit Aetzkali behandelt. Man erhält dann nur zwei Producte, Phenylacetylen und dessen Alkoholat, den Phenylvinyläthyläther, $C_6H_5CH=CHOC_2H_5$; letzterer siedet unter 24 mm Druck bei 115° , sodass er durch fractionirte Destillation vom Phenylacetylen leicht zu trennen ist. 1400 g Bromstyrol gaben 480 g Phenylacetylen (60 pC. der

⁹⁾ Diese Annalen **154**, 140.

¹⁰⁾ Diese Annalen **298**, 269—274.

theoretisch möglichen Menge) vom Siedep. $142\text{--}143^\circ$ und vom spec. Gew. 0,927 bei 22° (Westphal), und 191 g Phenylvinyläther vom Siedep. $108\text{--}115^\circ$ unter 18 mm Druck.

Das Phenylacetylen enthält keine Spur von Styrol, was durch Ueberführung von 5 g in 9,95 g Phenylacetylsilber nachgewiesen wurde.

Die Ueberführung von rohem α -Chlorstyrol in Phenylacetylen.

Eine Abspaltung von Halogenwasserstoff gelingt bei den α -halogensubstituirten Styrolen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CX}=\text{CH}_2$ auffallend viel leichter als bei den entsprechenden ω -Derivaten; vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, dass letzteren die Raumformel

zukommt; hieraus kann sich Halogenwasserstoff nur unter Bildung von Phenylacetyliden abspalten, welches dann auf Grund der Gleichgewichtsverhältnisse sofort in Phenylacetylen übergeht. Erhitzt man unter Rückfluss 44 g rohes α -Chlorstyrol (aus Acetophenon) mit einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (aus Alkohol und 11 g Natrium, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Atomen), so bilden sich regelmässig, nach 13 Stunden langem Erhitzen auf $110\text{--}130^\circ$, 12—14 g Phenylacetylen; es entsteht keine Spur des Aethers, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$. Ein specieller Versuch zeigte, dass 10 g Phenylacetylen mit einem Molekül alkoholischem Natriumäthylat sechs Stunden lang auf $110\text{--}130^\circ$ erhitzt, nur wenig verändert wurden; es wurden 8 g Phenylacetylen neben 1 g Alkoholat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$, zurückgewonnen.

Da Phenylacetylen viel billiger aus ω -Bromstyrol als aus Acetophenon dargestellt werden kann, wurden die Bedingungen, unter welchen man eine möglichst grosse Ausbeute aus α -Chlorstyrol erhalten kann, nicht genau ausgearbeitet. 100 g Chlorstyrol, 80 g Alkohol und zwei Moleküle Aetzkali in Stücken

gaben nach fünfstündigem Erhitzen auf 120° 25 g reines Phenylacetylen. Eine Behandlung von Chlorstyrol mit einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung von zwei Molekülen Aetzkali bei 120° müsste jedenfalls eine viel grössere Ausbeute an Phenylacetylen liefern. In allen Fällen ist es aber nöthig, das erhaltene Product von Spuren Chlorstyrol durch Erhitzen mit wenig alkoholischem Kali bezw. Natriumäthylat auf 120° zu befreien.

s. Phenylvinyläthyläther, $C_6H_5CH=CHOC_2H_5$.

Diese Substanz, die zuerst Erlenmeyer¹¹⁾ aus ω -Chlorstyrol durch Erhitzen mit alkoholischem Natriumäthylat auf 180° erhielt, entsteht, wie schon erwähnt, sowohl aus α - als aus ω -halogenirten Styrolen, $C_6H_5CX=CH_2$ und $C_6H_5CH=CHX$, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali bezw. Natriumäthylat. Hierbei entsteht in allen Fällen Phenylacetylen als Zwischenproduct, welches selbst bei längerem Erhitzen auf 120° mit molekularen Mengen alkoholischen Kalis bezw. Natriumäthylats grösstentheils unverändert bleibt.

Eine glatte Anlagerung von Alkohol an Phenylacetylen findet erst bei 130 — 140° statt. 8 g Phenylacetylen wurden mit 12,6 g Alkohol und 14 g Aetzkali (in Stücken) sechs Stunden bei 130 — 140° erhalten; nach Zusatz von Wasser, Extrahiren mit Aether, Trocknen mit Chlorcalcium wurden neben etwas Harz 9 g eines unter 22 mm Druck bei 112 — 120° siedenden Oeles erhalten.

Nochmals destillirt, siedet das Oel bei 115° unter 24 mm Druck.

0,1338 g, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3919 CO_2 und 0,1004 H_2O .
0,2618 g, „ $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 0,7751 CO_2 und 0,1936 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{12}O$		
C	81,08	79,88	80,74
H	8,10	8,34	8,52

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1868.

Dieses Oel, welches in grosser Menge, 200 g, als Nebenproduct bei der Darstellung von Phenylacetylen erhalten wurde, besitzt alle von Erlenmeyer erwähnten Eigenschaften, nur siedet es nicht ganz unzersetzt bei gewöhnlichem Druck. Durch einstündiges Kochen mit zwei Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) wird es glatt in Phenylacetaldehyd, Siedepunkt 85—90° unter 18 mm Druck, übergeführt. Der erhaltene Aldehyd wird durch concentrirte Schwefelsäure verharzt, er reducirt ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Phenylhydrazin das Hydrason¹²⁾ vom Schmelzpunkt 59—60° völlig frei von Acetophenonhydrason. Hierdurch wird die Constitution des Phenylvinyläthyläthers als $C_6H_5CH=CH.OC_2H_5$ festgestellt.

α -Bromstyrol, $C_6H_5.CBr=CH_2$.

Nach den Angaben Friedel's¹³⁾ wird Phenylacetylen durch Schwefelsäure in Acetophenon übergeführt; dies wurde bestätigt, und durch glatte Ueberführung des Acetophenons in das Hydrason¹⁴⁾ vom Schmelzp. 106° nachgewiesen, dass kein anderes Product vorhanden ist. In ähnlicher Weise tritt bei Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylacetylen nur α -Bromstyrol auf. Erhitzt man 10 ccm Phenylacetylen und 20 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,44) acht Stunden lang im Einschmelzrohre auf 100°, so entsteht ein stechend riechendes, bei 84° unter 12 mm Druck siedendes Oel; der Analyse nach besteht dasselbe aus einem Gemisch von zwei Theilen Bromstyrol und einem Theil Acetophenon.

Leitet man über Phosphorpentoxyd getrockneten Bromwasserstoff in eine durch Eis-Kochsalz gekühlte Lösung von 15 g Phenylacetylen in 35 g Eisessig, so scheiden sich nach einer Stunde 22 g Oel ab. Das Oel, sowie auch die Eisessiglösung werden in Aether aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen

¹²⁾ E. Fischer und Schmitt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1072.

¹³⁾ Bull. soc. chim. **35**, 55.

¹⁴⁾ Reisenegger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 662.

und die darauf vereinigten Aetherlösungen mit Chlorcalcium getrocknet.

Es wurden 28,5 g Oel vom Siedep. 97—128° unter 18 mm Druck erhalten und der Destillirapparat enthielt viel Bromwasserstoff; hieraus ist zu schliessen, dass sich Mono- und Dihydrobromid gebildet haben. Das Oel wurde vier Stunden lang in der Kälte mit alkoholischem Kali (13 g) stehen gelassen und siedete nach dieser Behandlung bei 94—100° unter 20 mm Druck; es wurde deshalb nochmals zwei Tage lang mit alkoholischem Kali (8 g) stehen gelassen. Resultat 19 g Oel vom Siedep. 99—103° unter 25 mm Druck; dasselbe bestand der Analyse nach aus fast reinem Bromstyrol, enthielt aber eine geringe Menge Acetophenon, welches durch Ueberführung in das Oxim¹⁵⁾ entfernt werden konnte.

Eine Lösung von 3,5 g salzsaurem Hydroxylamin in zehnprocentiger Sodalösung (2,7 g CO_3Na_2) wurde mit wenig Alkohol und 11,5 g dieses Oeles versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach Zusatz von Wasser u. s. w. wurden 8,2 g völlig reines α -Bromstyrol vom Siedep. 86—87° unter 14 mm Druck erhalten; stechend riechendes Oel, welches die Augen sehr stark angreift, vom spec. Gew. 1,38 bei 21° (Westphal).

0,4055 g gaben 0,4101 AgBr (nach Carius).

0,3264 g „ 0,6207 CO_2 und 0,1137 CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$	
C	52,46	51,86
H	3,83	3,87
Br	43,70	43,04

Das α -Bromstyrol siedet also 15—18° niedriger als das isomere ω -Bromstyrol; es giebt im Gegensatz zu letzterem (siehe oben) bei der Behandlung mit Natrium in absolut ätherischer Lösung keine Spur von Phenylacetylnatrium. Mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung stehen gelassen, war es (7 g)

¹⁵⁾ Janny, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2781.

nach 20 Stunden unverändert geblieben. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natriumäthylat auf 120° entsteht Phenylacetylen. Nach den Angaben der Literatur soll α -Bromstyrol aus Styrol-dibromid durch alkoholisches Kali¹⁶⁾, durch Wasser¹⁷⁾ oder durch alkoholisches Kaliumacetat¹⁸⁾ gebildet werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass bei diesen Reactionen ein Gemisch der beiden Isomeren α - und ω -Bromstyrol entsteht, denn das Product hat keinen constanten Siedepunkt (nach Zincke 150° bis 160° unter 75 mm Druck) und giebt bei der Behandlung mit Natrium und Kohlensäure Phenylpropionsäure¹⁹⁾, was nur auf die Gegenwart von ω -Bromstyrol zurückgeführt werden kann.

Phenylacetylendibromid (s. Dibromstyrol),

Das Verhalten des Phenylacetylens gegen Jod ist schon von Peratoner²⁰⁾ beschrieben worden; Phenylacetylendibromid entsteht in glatter Weise, wenn man ein Gemisch von 15,6 g Brom und 15 g Chloroform zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Lösung von 10 g Phenylacetylen in 20 g Chloroform hinzusetzt. Ausbeute 20 g eines angenehm riechenden Oeles vom Siedepunkt 132—135° unter 15 mm Druck.

0,2045 g gaben nach Carius 0,2886 AgBr.

0,3521 g „ 0,4772 CO₂ und 0,0758 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₆ Br ₂	
C	36,64	36,96
H	2,29	2,39
Br	61,07	60,05

¹⁶⁾ Glaser, diese Annalen **154**, 168.

¹⁷⁾ Radziszewski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 493.

¹⁸⁾ Zincke, diese Annalen **216**, 290.

¹⁹⁾ Erlenmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 152.

²⁰⁾ Centralblatt 1892, II, 737.

Behandelt man das Dibromid, 18,4 g, mit Zinkstaub, 9 g, und Sprit, 10 g, so tritt nach einiger Zeit so starke Erwärmung ein, dass man kühlen muss. Nach fünfstündigem Stehen wurden 3,5 g Phenylacetylen (berechnet 7,16 g), 3,3 g eines bei 100° bis 142° (20 mm Druck) siedenden Oeles neben etwas Harz erhalten. Mit einem Molekül alkoholischen Kalis erhitzt, wird das s. Dibromstyrol grösstentheils in Bromphenylacetylen übergeführt; Phenylacetylen tritt nur in ganz geringer Menge auf. Das entsprechende Phenylacetylendijodid von Peratoner giebt dagegen bei analoger Behandlung sowohl Jodphenylacetylen wie auch viel Phenylacetylen²¹⁾.

B. Synthesen mit Salzen des Phenylacetylens.

Die Salze des Acetylens und der monosubstituirten Acetylene sind bis jetzt nur wenig zu synthetischen Zwecken angewandt worden; durch Glaser's und Baeyer's Untersuchungen ist bekannt, dass die Kupfersalze durch Oxydationsmittel in Polyacetylene, $2 \text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{Cu} + \text{O} = \text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{R} + \text{Cu}_2\text{O}$, übergeführt werden. Phenylacetylen natrium wirkt nach Morgan erst bei 140° auf Jodäthyl ein unter Erzeugung von Aethylphenylacetylen²²⁾. Dagegen giebt Nitrophenylacetylen silber nach Baeyer und Landsberg²³⁾ mit Jodäthyl wieder Nitrophenylacetylen. Sehr interessant ist die von Glaser²⁴⁾ entdeckte Synthese der Phenylpropionsäure aus Phenylacetylen natrium und Kohlensäure,

Analoge Reactionen mit den Natriumsalzen der monoalkyilirten Acetylene sind seither von Lagermarck²⁵⁾ und Favorski²⁶⁾ ausgeführt worden.

²¹⁾ Vergl. diese Annalen **298**, 337, 343.

²²⁾ Journ. chem. Soc. **29**, 164.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 214.

²⁴⁾ Diese Annalen **154**, 162.

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 854.

²⁶⁾ Journ. pract. f. Chem. [2] **37**, 419.

Das Verhalten der Natriumsalze der Acetylderivate ist namentlich deshalb von Interesse, weil hier mit Sicherheit angenommen werden darf, dass das Metall, analog wie bei den Zinkalkylen und Quecksilberalkylen, direct an Kohlenstoff gebunden ist.

Ein weiteres Studium ihres Verhaltens könnte möglicherweise auch neue Thatsachen zum Vorschein bringen, welche von Wichtigkeit sein könnten in Bezug auf die ältere, jetzt kaum mehr aufrecht zu erhaltende Auffassung, dass das Metall in den Salzen des Acetessigäthers, Nitromethans u. s. w. direct an Kohlenstoff gebunden sei.

Ich habe nun gefunden, dass das Phenylacetylnatrium einen ausserordentlich reactionsfähigen Körper vorstellt; es ist das vollständige Analogon des Zinkäthyls; wie jenes wird es von einer ganzen Anzahl ungesättigter Körper mit merkwürdiger Leichtigkeit dissociirt und unter Anlagerung an dieselben aufgenommen.

Genau wie Zinkäthyl addirt sich Phenylacetylnatrium ganz besonders leicht an Carbonyl enthaltende Körper, wie die

Darstellung von Phenylacetylnatrium.

Phenylacetylen, in der fünf- bis zehnfachen Menge absoluten Aethers aufgelöst, wird mit der berechneten Menge Natrium in Form von Draht behandelt; die Umsetzung tritt rasch ein, durch Schütteln setzt sich das Salz von dem Metall als weisser, körniger, *sehr hygroskopischer* Niederschlag ab. Nach Glaser²⁷⁾ soll das Salz spontan entzündlich sein, was

²⁷⁾ Diese Annalen **154**, 162.

ich nicht bestätigen kann. Es ist zwar richtig, dass das Salz nach dem Abfiltriren und Waschen mit Aether in Mengen von 10 g oder mehr auf Thontellern zum Trocknen gebracht oft spontan verbrennt; dies beruht aber darauf, dass das Salz sowie auch vorhandener Aether Wasser anzieht; dieses verursacht dann eine Zersetzung des Natriumphenylacetylen in Aetznatron und Phenylacetylen, wobei so viel Wärme frei wird, dass die Entzündungstemperatur des Aethers erreicht wird. Destillirt man dagegen den Aether ab, indem man gleichzeitig *trockne* Luft oder auch trocknen Sauerstoff durch den Apparat leitet und schliesslich bis auf 100° erhitzt, so besteht das zurückbleibende trockne Salz nur aus Phenylacetylenatrium; an die Luft gebracht, verbrennt es nicht, wird aber sehr schnell durch Anziehung von Wasser zersetzt. Für die meisten weiterhin beschriebenen Synthesen wurde das mittelst Natrium in ätherischer Lösung dargestellte Salz ohne Weiteres angewandt.

Benzoylphenylacetylen, $C_6H_5C\equiv C-COC_6H_5$.

Bei Zusatz von Benzoylchlorid, 13,7 g, zu der molekularen Menge Natriumphenylacetylen in absolut ätherischer Suspension tritt sofort in der Kälte Umsetzung ein. Nach vierstündigem Stehen wird mit Wasser versetzt, mit Chlorcalcium getrocknet und bei vermindertem Druck destillirt. Neben viel harzigem Rückstand und Phenylacetylen wurden 6 ccm eines Oeles erhalten, welches zwischen 190—200° unter 15 mm Druck siedete und nach einiger Zeit vollkommen erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin (Siedep. 40—60°) wird die Verbindung in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 49—50° gewonnen.

0,1645 g, mit $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 0,5280 CO_2 und 0,0763 H_2O

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{10}O$	
C	87,38	87,53
H	4,85	5,15

Benzoylphenylacetylen ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin; in ätherischer Lösung nimmt es leicht Jod auf unter Bildung eines aus Alkohol in wasserhellen, schweren, messbaren Krystallen sich abscheidenden Additionsproductes, Schmelzp. 148—150°. Seine Constitution als Benzoylphenylacetylen wird durch die glatte Umwandlung in Dibenzoylmethan festgestellt; die Substanz wird von kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgelöst; wird die Lösung nach dreistündigem Stehen auf Eis gegossen, so fällt Dibenzoylmethan aus.

Das Dibenzoylmethan, durch Lösen in dreiprocentiger Natronlauge von einer geringen Menge gelben Harzes befreit, wird durch Säuren als weisses Pulver wieder gefällt; es krystallisirte aus Methylalkohol in Tafeln, schmolz bei 81° und zeigte sich in seinen Eigenschaften völlig identisch mit einem nach Claisen's Methode dargestellten Präparate²⁸⁾.

Benzoylphenylacetylen entsteht ebenfalls glatt beim Erhitzen von Silberphenylacetylen mit Benzoylchlorid; interessant ist, dass diese Umsetzung viel träger verläuft als die mit Natriumsalz. Silberphenylacetylen²⁹⁾, 4 g, löst sich vollkommen klar beim Erwärmen in 10 g Benzoylchlorid auf, *ohne dass selbst nach längerer Zeit eine Spur von Chlorsilber* gebildet wird; beim Erkalten scheidet sich das Silbersalz unverändert in Krystallen aus. Erhitzt man aber so hoch, dass das Benzoylchlorid in's Sieden kommt, so findet plötzlich eine sehr heftige Umsetzung statt; der Versuch kann deshalb nur mit kleinen Mengen, nicht mehr als 7 g Salz auf einmal, ausgeführt werden. Das im Ueberschuss vorhandene Benzoylchlorid wird durch Stehenlassen mit Natronlauge zersetzt; das zurückbleibende neutrale Oel siedet bei 210—220° unter 25 mm Druck und erstarrt sofort beim Abkühlen. Die Identität des Productes

²⁸⁾ Diese Annalen **291**, 52.

²⁹⁾ Glaser, diese Annalen **154**, 157; vergl. Liebermann und Damerow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1096.

mit Benzoylphenylacetylen wurde durch die Eigenschaften und durch Ueberführung in Dibenzoylmethan festgestellt. Die Reaction zwischen Säurechlorid und Phenylacetylsalz ist nicht auf eine doppelte Umsetzung, sondern auf eine Addition der Salze an das im Benzoylchlorid vorhandene Carbonyl zurückzuführen:

Es wurde ferner constatirt, dass Benzoylchlorid und Phenylacetylen nach vierstündigem Erhitzen auf 150—160° nicht im Geringsten auf einander eingewirkt hatten.

Acetylphenylacetylen, CH₃CO-C≡C-C₆H₅.

Molekulare Mengen von Acetylchlorid und Natriumphenylacetylen wirken auf einander mit grosser Heftigkeit ein, selbst bei sehr starker Verdünnung mit Aether; man muss deshalb mit der zehnfachen Menge absoluten Aethers verdünnen und auf —10° abkühlen. Es tritt Gelbfärbung ein, das Phenylacetylnatrium geht grösstentheils in Lösung und erst dann beginnt die Ausscheidung von Kochsalz. Nach zweistündigem Stehen wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei Anwendung von 10 g Phenylacetylen wurden neben einem harzigen Rückstande und 2 g Phenylacetylen 6,2 g eines süss und zugleich stechend riechenden Oeles vom Siedepunkt 130—135° unter 20 mm Druck erhalten.

Nochmals destillirt siedete es zwischen 122° und 128° unter 12 mm Druck.

0,1455 g, mit CuO verbrannt, gaben 0,4362 CO₂ und 0,0777 H₂O.

0,1858 g, mit PbCrO₄ verbrannt, gaben 0,5597 CO₂ und 0,0984 H₂O.

	Berechnet für $C_{10}H_8O$	Gefunden
C	83,33	81,76 82,15
H	5,55	5,67 5,88

Dass Acetylphenylacetylen vorliegt, wenn auch in nicht völlig reinem Zustande, kann mit Sicherheit aus den Eigenschaften geschlossen werden. Mit concentrirter Schwefelsäure geht es beim Stehen in der Kälte glatt in Benzoylacetone über; diese Reaction ist so empfindlich, dass sie mit einigen Tropfen Acetylphenylacetylen ausgeführt werden kann. Die bei Zusatz von Wasser sich abscheidende feste Substanz wird durch Lösen in kalter Soda von wenig gelbem Harz befreit; beim Ansäuern fällt Benzoylacetone in rein weissem Zustande aus. Es ist nach seinen Eigenschaften, Schmelzp. 61° , Krystallform, Trübung mit Eisenchlorid, Löslichkeit in Soda, vollkommen identisch mit einem zum Vergleich dargestellten Präparat.

Bei Behandlung von Acetylphenylacetylen in ätherischer Lösung mit Jod entsteht ein Additionsproduct — wahrscheinlich das Dijodid — welches aus Aether, Alkohol oder Ligroin sich in wasserhellen, würfelförmlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 102° abscheidet. Behandelt man Acetylphenylacetylen mit einem Molekül alkoholischen Natriumäthylats, so tritt lebhaftere Erwärmung ein und nach weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade wird es gänzlich in ein schwarzes Harz verwandelt.

Die Reaction zwischen Phenylacetylen-Natrium und Chloracetyl ist nicht als doppelte Umsetzung, sondern als Addition des Salzes an das in dem Säurechlorid vorhandene Carbonyl zu erklären. Auch bei Anwendung von Essigsäureanhydrid wird Acetylphenylacetylen gebildet.

10 g Essigsäureanhydrid, mit 50 g absolutem Aether verdünnt, werden langsam zu Natriumphenylacetylen (aus 10 g Phenylacetylen und 2,2 g Natrium), welches in 50 g absolutem Aether suspendirt ist, hinzugesetzt. Es tritt Gelbfärbung ein, das Salz löst sich fast vollständig und dann beginnt die Aus-

scheidung von Natriumacetat; man lässt dann zwei bis drei Stunden stehen. Es wurden 4 g Phenylacetylen und 3,6 g Acetylphenylacetylen vom Siedep. 130—130,5° (22 mm Druck) erhalten; letzteres gab mit Schwefelsäure behandelt 3 g reines Benzoylacetone.

Es wurde constatirt, dass Essigäther mit Natriumphenylacetylen selbst bei Gegenwart von viel absolutem Aether sehr heftig reagirt. Dabei entsteht aber neben viel dunkelrothem Harz und Phenylacetylen keine Spur von Acetylphenylacetylen; wahrscheinlich wird dasselbe durch das gleichzeitig entstehende Natriumäthylat zersetzt (siehe oben).

Ganz analoge Erfahrungen wurden bei der Behandlung von Phenylacetylen natrium mit Benzoeäther gemacht.

Phenylpropionsäureäther aus Phenylacetylen natrium.

Zu 10 g Phenylacetylen in 50 g absolutem Aether giebt man 2,2 g Natriumdraht; sobald kein Metall mehr vorhanden ist, setzt man 10,6 g Chlorkohlensäureäther hinzu. Es tritt sofort Umsetzung und Erwärmung ein; man lässt dann 20 Stunden lang stehen. Neben etwas Harz und 2 g Phenylacetylen wurden 5,8 g reiner Phenylpropionsäureäther³⁰⁾ vom Siedep. 153° (22 mm Druck) erhalten. Hiervon gaben 2 g, mit alkoholischem Kali (0,9 g) behandelt, 1,95 g Kaliumsalz in Blättchen; dasselbe lieferte mit verdünnter Schwefelsäure 1,05 g Phenylpropionsäure³¹⁾, Nadeln, Schmelzp. 136°.

³⁰⁾ Claisen und Lowman, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 653.

³¹⁾ Glaser, diese Annalen **154**, 141.

Acetophenonphenylacetylen,

Setzt man 11 g Acetophenon zu in absolutem Aether suspendirtem Natriumphenylacetylen (aus 10 g Phenylacetylen), so tritt unter Wärmeentwicklung Addition ein. Hierbei wurden, wie in anderen Fällen, eigenthümliche Beobachtungen gemacht. Die Mischung färbt sich gelb und das Natriumsalz löst sich zunächst fast völlig auf. Versetzt man jetzt sofort mit Wasser, so findet man sehr wenig von dem Additionsproducte, sondern nur seine Componenten, Acetophenon und Phenylacetylen. Lässt man dagegen länger stehen, so scheidet sich aus der klaren Lösung in einer Stunde viel von dem Salz wieder aus. Verarbeitet man jetzt das Reactionsproduct, so wird ebenfalls nur sehr wenig Additionsproduct gewonnen. Bei noch längerem Stehen löst sich ein Theil des Niederschlags wieder auf u. s. w.

Es scheint fast, als ob fortwährend Vereinigung und Disso-ciation zugleich stattfinden, bis schliesslich *erst nach einiger Zeit* ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Jedenfalls muss angenommen werden, dass diese Reactionen umkehrbar sind; die Condensationen finden deshalb niemals quantitativ statt. Bei dem in Rede stehenden Falle wurde die beste Ausbeute, 2 g aus 7,2 g Phenylacetylen und 6,4 g Acetophenon, nach 14 stündigem Stehenlassen in der Kälte erhalten, doch wurden im Ganzen nur vier Versuche angestellt. Man versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt unter vermindertem Druck. Zunächst gehen Phenylacetylen und Acetophenon über, dann folgt das Additionsproduct zwischen 190—198° unter 18 mm Druck; dasselbe erstarrt sofort beim Abkühlen. Aus Ligroin umkrystallisirt, wird es in farblosen Nadeln erhalten; Schmelzp. 77°.

Das Destillationsgefäss enthält immer mehr oder weniger dunkelrothes Harz.

0,1953 g, mit PbCrO₄ verbrannt, gaben 0,6162 CO₂ und 0,1149 H₂O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$	Gefunden
C	86,49	86,05
H	6,31	6,54

Benzophenonphenylacetylen, $(C_6H_5)_2 : C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$.

5 g Phenylacetylen in 20 g absolutem Aether werden mit 1,1 g Natriumdraht behandelt und sobald kein Metall mehr vorhanden ist, mit einer ätherischen Lösung von 8,9 g Benzophenon versetzt. Unter schwacher Wärmeentwicklung geht das Acetylsalz zunächst grösstentheils in Lösung. Nach 14 Stunden wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit Chlorcalcium getrocknet und *durch Destillation unter vermindertem Druck* unverändertes Phenylacetylen, 0,8 g, und Benzophenon, 2 g, entfernt. Der bis auf 200° unter 15 mm Druck erhitzte Rückstand erstarrt beim Abkühlen vollständig (7,5 g). Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin erhält man farblose Nadeln; Schmelzp. 82°.

0,1542 g, mit $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 0,4989 CO_2 und 0,0809 H_2O .

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O$	Gefunden
C	88,73	88,24
H	5,63	5,83

Versuche über Acetophenonphenylacetylen und Benzophenonphenylacetylen werden fortgesetzt; namentlich soll auch das Verhalten des Natriumphenylacetyls gegen andere Ketone und Aldehyde (Benzaldehyd, Aceton und Acetaldehyd z. B. reagiren sehr heftig mit diesem Salze) eingehend untersucht werden. Es soll auch geprüft werden, ob das Salz sich an andere ungesättigte Körper, wie Nitrile, Nitrokörper, Olefine u. s. w. anlagert. Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf einen interessanten Unterschied zwischen Zinkäthyl und Natriumphenylacetylen aufmerksam machen. Erstere Substanz vereinigt sich direct mit Sauerstoff, nicht aber mit Kohlendioxyd, während Natriumphenylacetylen sich direct an Kohlendioxyd anlagert:

aber mit Sauerstoff unter keiner Bedingung sich vereinigt.

Schliesslich wurden eine Anzahl Versuche angestellt, um zu prüfen, ob Phenylacetylen, analog wie das Natriumsalz bzw. der freie Malonsäureäther, von ungesättigten Körpern unter *Anlagerung* aufgenommen werden kann. Mit Jodäthyl und alkoholischem Natriumäthylat behandelt, bleibt es völlig unverändert. Benzoylchlorid bei 160° und Acetylchlorid bei 100° wirken nicht auf Phenylacetylen ein, wohl aber Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Es entsteht Chlorphenylacetylen, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff (siehe unten). Diese Versuche zeigen, dass Phenylacetylen *viel schwieriger* als das Natriumsalz angelagert wird.

Das oben erwähnte verschiedene Verhalten von Natriumphenylacetylen (Morgan) im Vergleich mit demjenigen von Nitrophenylacetylen Silber (Baeyer, Landsberg) gegen Jodäthyl erklärt sich leicht, wenn man eine Dissociation des Jodäthyls in Aethyliden und Jodwasserstoff (siehe nachfolgende Abhandlung) berücksichtigt. Das durch Jodwasserstoff freigemachte Acetylderivat vermag einfach nicht, in dem einen Falle sich an Aethyliden anzulagern.

C. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Ketone und Aldehyde.

Dibenzoyldioxytilben (Isobenzül),

Die soeben beschriebenen Versuche mit Natriumphenylacetylen führen nun ferner zu dem Schlusse, dass Körper von den Formeln

unmöglich als solche existiren können. Es muss vielmehr in diesen Natriumcarbidverbindungen sofort eine Anlagerung eines Theiles des Moleküls an das vorhandene ungesättigte Carbonyl resp. Nitrosyl stattfinden,

d. h. das Natrium wird sofort vom Kohlenstoff zum Sauerstoff übergehen. Man findet nun einige Angaben in der Literatur, welche hierfür zu sprechen scheinen. Phenylacetylen geht mit Natrium und wie Herr Slimmer im hiesigen Laboratorium gefunden hat, mit Zinkäthyl behandelt in Natrium- resp. in Zinkphenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{Na}$ resp. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Zn}$, über unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff resp. Aethan. In ganz ähnlicher Weise wird nun der Malonsäureäther, $(\text{COOR})_2\text{CH}_2$, bei der Behandlung mit Natrium resp. mit Zinkäthyl³²⁾ in Natrium- resp. in Zinkmalonsäureäther

übergeführt. Ob sich hier zunächst eine entsprechende Natrium- resp. Zinkcarbidverbindung

bildet, oder ob das Metall *direct* an Sauerstoff tritt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. In ersterem Falle müssten dann Vorgänge, wie oben angegeben, eintreten, welche schon Michael früher auf Grund seines positiv-negativen Satzes ernstlich discutirt hat³³⁾.

Die Thatsache, dass die *wirklichen* Natriumcarbidverbindungen so auffallend leicht dissociirt und von ungesättigten

³²⁾ Lange, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2938.

³³⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **37**, 473.

Körpern angelagert werden, wirft nun die Frage auf, ob nicht andere Natriumverbindungen und vielleicht das Natrium selbst sich ebenso dissociiren und an ungesättigte Körper anlagern.

Mir scheint z. B., dass die merkwürdige Umsetzung zwischen Chlorkohlensäureäther und Natracetessigäther³⁴⁾ am einfachsten durch eine Anlagerung wie folgt:

erklärt werden kann. Der auffallende Unterschied im Verhalten des Kupfersalzes gegen Chlorkohlensäureäther³⁵⁾ wäre dann auf eine *leichtere* Dissociation des an das α -Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms (x)

zurückzuführen, weshalb durch Anlagerung desselben an Chlorkohlensäureäther *nur* Acetmalonsäureäther entsteht.

Dafür, dass Natrium resp. Kalium sich in dieser Weise an ungesättigte Körper anlagern, sprechen einige Angaben in der Literatur. Naphtalin reagirt nach Berthelot³⁶⁾ mit Kalium ohne Wasserstoffentwicklung unter Bildung von

Beckmann und Paul³⁷⁾ haben gezeigt, dass Benzophenon, Benzil, Benzaldehyd, Desoxybenzoin u. a. mit Natrium ohne Wasserstoffentwicklung reagiren unter Bildung von eigenthüm-

³⁴⁾ Diese Annalen **276**, 201—213; vergl. Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1760; Michael, Journ. f. pract. Chem. [2] **45**, 580.

³⁵⁾ Diese Annalen **266**, 110; **276**, 201.

³⁶⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 720.

³⁷⁾ Diese Annalen **266**, 1—28.

lichen Salzen, deren Constitution von den Verfassern nicht als endgültig festgestellt betrachtet wurde. Ihre Versuche, z. B. das Verhalten von Benzaldehyd gegen Natrium, erklären sich am einfachsten wie folgt: es findet zunächst eine Anlagerung von Metall an das ungesättigte Carbonyl statt,

Die resultierende Natriumcarbidverbindung (I) muss aber dann sofort von einem zweiten Molekül Benzaldehyd unter Bildung von Hydrobenzoïnnatrium

aufgenommen werden.

In analoger Weise wird das zunächst aus Benzil und Natrium sich bildende Additionsproduct

spontan in

d. h. in Dinatriumdioxystilben übergehen. Die Versuche, die ich nun mit Benzilnatrium ausgeführt habe, beweisen, dass dieses Salz nicht die Constitution

besitzt, welche Beckmann und Paul ihm zuschreiben, dass es vielmehr eine molekulare Verbindung von Benzil und Dinatriumdioxystilben, wahrscheinlich

darstellt.

Behandelt man 10 g Benzil, in der zehnfachen Menge absolutem Aether gelöst, mit 1,1 g (ein Atom) Natriumdraht, so scheidet sich Benzilnatrium als tief violett gefärbtes Pulver ab; es besitzt alle von Beckmann und Paul angegebenen Eigenschaften; mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, liefert es gleiche Theile Benzil und Benzoin. Das Salz reagirt sofort in der Kälte mit Benzoylchlorid, sowie auch mit Benzoësäureanhydrid unter Bildung von Dibenzoyldioxystilben, Benzil und Chlornatrium resp. Natriumbenzoat. Es wurden zwei Versuche mit je 10 g Benzil, 1,1 g Natrium und 6,7 g Benzoylchlorid resp. mit 8,0 g Benzoësäureanhydrid ausgeführt; sobald kein violett gefärbtes Benzilnatrium mehr vorhanden ist, wird erwärmt und heiss von dem weissen Niederschlage abfiltrirt.

Das ätherische Filtrat liefert beim Abkühlen farblose Krystalle von Isobenzil, während Benzil in Lösung bleibt. Der Niederschlag, durch Wasser von Kochsalz resp. benzoësaurem Natrium befreit, besteht aus Isobenzil. Durch Umkrystallisiren aus warmem Aether wird das Isobenzil in messbaren, farblosen, wasserhellen Krystallen vom Schmelzp. 159° erhalten.

0,1949 g gaben 0,5730 CO₂ und 0,0860 H₂O (mittelst Benzoylchlorid dargestellt).

0,2023 g gaben 0,5910 CO₂ und 0,0902 H₂O (mittelst Benzoësäureanhydrid dargestellt).

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₈ H ₂₀ O ₄		
C	80,00	80,18	79,67
H	4,76	4,90	4,95

Die erhaltene Substanz ist vollkommen identisch mit Isobenzil, welches zuerst von Brigel³⁸⁾ aus Benzoylchlorid und

³⁸⁾ Diese Annalen **135**, 172.

Natriumamalgam erhalten und seitdem von Klinger und seinen Schülern³⁹⁾ eingehend untersucht worden ist; durch die Versuche von Klinger und Standke ist festgestellt, dass die Substanz als Dibenzoyldioxystilben anzusehen ist.

Das aus Benzilnatrium erhaltene Isobenzil zeigte alle von Klinger erwähnten Eigenschaften. Concentrirte Salpetersäure führt es in Benzoïn und Benzoësäure über. Brom in Chloroformlösung giebt Benzil und Benzoylchlorid (zwei Moleküle). Mit alkoholischem Kali liefert es nicht Dioxystilben, sondern das damit isomere Benzoïn. Die Identität der beiden Präparate wird schliesslich durch eine krystallographische Untersuchung festgestellt, welche Herr Bowmann in Professor Groth's Laboratorium in München auszuführen die Güte hatte. Er theilt darüber Folgendes mit:

„Monoklin: Hemimorph.

$$a:b:c = 0,9682:1:0,8409; \beta = 100^{\circ} 34\frac{1}{2}'.$$

Combination:

a (100); c (001); m (110); m' ($\bar{1}\bar{1}0$); d (011); d' (0 $\bar{1}$ 1) und p ($\bar{1}$ 11) (an dem rechten Krystalle) oder p' ($\bar{1}\bar{1}$ 1) (an dem linken Krystalle).

$$a:c = (100):(001) = 79^{\circ} 25\frac{1}{2}'$$

$$m:m = (110):(\bar{1}\bar{1}0) = 87^{\circ} 10'$$

$$c:d = (001):(011) = 39^{\circ} 34\frac{1}{2}'$$

Spaltbar nach a (100) vollkommen. Stark pyroelektrisch, der Pol mit der Form p ist stets der analoge. Zwillinge nach a (100) entweder von zwei gleichen Krystallen oder einem rechten und einem linken. Die von Hintze gemessenen Krystalle (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1863) sind mit obigen identisch, waren aber offenbar weniger gut ausgebildet.“

Die Thatsache, dass Benzilnatrium mittelst Benzoylchlorid resp. Benzoësäureanhydrid in molekulare Mengen Benzil und

³⁹⁾ Klinger u. A., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 995; **19**, 1863; **24**, 1264; **31**, 1217.

Dibenzoyldioxystilben übergeführt wird, beweist die Richtigkeit der für dieses Salz oben angegebenen Formel. Das durch Dissociation entstehende Salz, $C_6H_5C(ONa)=C(ONa)C_6H_5$, reagirt mit dem Benzoylchlorid einfach wie folgt:

Diacetyldioxystilben,

Zu 50 g Benzil in 600 g absolutem Aether aufgelöst, giebt man 5,5 g Natriumdraht und lässt über Nacht stehen; bei Zusatz von 20 g Essigsäureanhydrid tritt sofort unter Wärmeentwicklung Umsetzung ein. Man versetzt mit Wasser und trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium; sie enthält Benzil und Diacetyldioxystilben in molekularen Mengen, deren vollständige Trennung nur mit viel Mühe zu erreichen ist. Benzil ist leichter löslich in Aether und in Benzol-Ligroin als Diacetyldioxystilben; in kaltem Alkohol dagegen ist es schwerer löslich. Man kann deshalb auf drei Wegen durch fractionirtes Umkrystallisiren eine Trennung erreichen. Das Diacetyldioxystilben wird schliesslich aus Aether umkrystallisirt und in farblosen, schweren, wasserhellen Krystallen vom Schmelzp. 118° erhalten.

0,1982 g gaben 0,5276 CO_2 und 0,0990 H_2O .

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$	Gefunden
C	72,97	72,59
H	5,40	5,55

Das Diacetyldioxystilben verhält sich ganz analog wie das entsprechende Benzoylderivat. Salpetersäure führt es in Benzil und Essigsäure über. Brom in Chloroformlösung giebt sofort Benzil und Bromacetyl (zwei Moleküle), Alkoholisches Kali spaltet es in der Kälte in Benzoin und Essigäther bezw. essigsaures Kali. Die krystallographische Untersuchung desselben, welche Herr Bowman auf Wunsch des Herrn Professor Groth im mineralogischen Institut zu München im Jahre 1898 auszuführen die Güte hatte, ergab Folgendes:

„Diacetyldioxystilben: Monoklin.

$$a : b : c = 2,828 : 1 : 3,242; \beta = 93^{\circ} 4'.$$

Combination:

$$a (100); c (001); m (110); n (\bar{1}20); d (10\bar{1}); k = (10\bar{2}).$$

$$a : c = (100) : (001) = 86^{\circ} 56'$$

$$a : m = (100) : (110) = 70^{\circ} 30'$$

$$a : d = (100) : (10\bar{1}) = 42^{\circ} 25'$$

Spaltbar nach $c (001)$ und $b (010)$. Zwillinge nach (001) .“

Es sind nun gerade in der letzten Zeit zwei isomere als Diacetyldioxystilben beschriebene Substanzen von Thiele⁴⁰⁾ entdeckt worden.

Eine Untersuchung der Thiele'schen Körper, welche ich mit Herrn Acree in Angriff genommen habe, zeigt, dass das bei 110° schmelzende Isomere mit obigem Product identisch ist; durch Umkrystallisiren desselben aus Aether wird es von einer geringen Menge des höher schmelzenden Isomeren befreit; es schmilzt dann bei 118° . Wir sind ferner damit beschäftigt, die Constitution der von Beckmann und Paul aus Benzophenon, Acetophenon, Benzaldehyd mittelst Natrium erhaltenen Salze durch weitere Versuche festzustellen.

⁴⁰⁾ Diese Annalen **306**, 142.

Bei dieser Gelegenheit sei schliesslich auf eine sehr merkwürdige Synthese von Triphenylcarbinol, welche von Frey⁴¹⁾ entdeckt worden ist, aufmerksam gemacht. Er zeigte, dass Kohlenoxyd, Benzaldehyd, Benzophenon mittelst Natrium und Brombenzol in Triphenylcarbinol übergeführt werden. In ganz analoger Weise wird Benzil, wie Herr Acree gefunden hat, durch Brombenzol und Natrium in ätherischer Lösung in Benzoylbenzhydrol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, Schmelzp. 83° , übergeführt. Diese Substanz wird durch alkoholisches Kali glatt in Benzhydrol und Benzoësäure gespalten. Ich halte es nun für in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei allen diesen Synthesen Natriumphenyl als Zwischenproduct entsteht und sich ganz analog wie Natriumphenylacetylen an das in jenen Substanzen vorhandene Carbonyl anlagert,

u. s. w. Aus demselben Grunde ist es sehr wahrscheinlich, dass Natriumphenyl eine wichtige Rolle bei der Fittig'schen Synthese⁴²⁾ spielt. Ich bin gegenwärtig mit Herrn Acree beschäftigt, diese Ansichten durch weitere Versuche zu prüfen; wir hoffen das Natriumphenyl selbst isoliren zu können; ferner soll das Naphtalinkalium von Berthelot eingehend untersucht werden.

Die soeben mitgetheilten Versuche mit Benzilnatrium beweisen, dass Isobenzil aus Benzoylchlorid und Natriumamalgam durch eine intermediäre Bildung von Benzil entstanden ist; die Reaction ist folgendermassen zu erklären:

⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2515.

⁴²⁾ Diese Annalen **298**, 272. Das Natriumphenyl entsteht wohl aus Brombenzol durch eine intermediäre Dissociation desselben in HBr und Phenylen und darauffolgende Anlagerung von Metall (siehe nachfolgende Abhandlung).

Dass die Umsetzung zwischen Säurechlorid und Natrium *nicht* auf eine Jonen- resp. doppelte Umsetzungsreaction zurückzuführen ist, beweist die von mir aufgefundene Thatsache, dass Benzöäther mit Natrium in ätherischer Lösung ebenfalls Benzilnatrium liefert, was durch dessen Ueberführung in Benzoin nachgewiesen wurde.

D. Ueber das Jodphenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CJ}$.

Das Jodphenylacetylen wurde von Liebermann und Sachse⁴³⁾ durch Erhitzen von dijodzimmtsaurem Silber erhalten und als ein intensiv nach Jodallylen riechendes Oel beschrieben; es ist schon früher in kleiner Menge von Holleman⁴⁴⁾ aus Phenylacetylen Silber, Jod und Jodkalium erhalten worden. Peratoner⁴⁵⁾ hat es in grösserer Menge nach Liebermann und Sachse's Verfahren dargestellt und gefunden, dass es unter geringer Zersetzung bei 134^0 unter 22 mm Druck siedet. Er hat ferner gezeigt, dass es durch Jodwasserstoff in Phenylacetylendijodid und durch Zinkäthyl in Aethylphenylacetylen übergeführt wird. Auf Grund der beschriebenen Eigenschaften habe ich früher die Vermuthung ausgesprochen⁴⁶⁾, dass diese Substanz, sowie auch das entsprechende Jodallylen, zu den Acetylidenderivaten,

⁴³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 4115.

⁴⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3080.

⁴⁵⁾ Chem. Centralbl. 1892, II, 739.

⁴⁶⁾ Diese Annalen **298**, 363.

gehören. Ich habe deshalb diese Substanzen eingehend untersucht und im Gegensatz zu den Angaben gefunden, dass sie angenehm süß riechende, nicht giftige Oele darstellen; der von früheren Beobachtern erwähnte schauerhafte Geruch beruht höchstwahrscheinlich auf der Gegenwart einer geringen Menge Dijodacetylidens. Ferner wurde mit aller Schärfe bewiesen, dass in denselben wirkliche Acetylenderivate, $R-C\equiv CJ$, vorliegen. Das Jodphenylacetylen habe ich in Quantitäten von 5—300 g nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt, die verschiedenen Präparate sorgfältig mit einander verglichen und als völlig identisch befunden: 1) nach der Methode von Liebermann und Sachse; das erhaltene Oel riecht angenehm stark süß; 2) aus Jodphenylacetylendijodid⁴⁷⁾ durch Behandlung mit zwei Molekülen alkoholischem Kali; 3) aus Phenylacetylendijodid⁴⁸⁾ mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen alkoholischem Kali neben Phenylacetylen; 4) aus Silberphenylacetylen, 60 g, in ätherischer Suspension durch Zusatz einer möglichst concentrirten ätherischen Lösung von 60 g Jod, Ausbeute 44 g; 5) aus dem Doppelsalz⁴⁹⁾ $C_6H_5C_2Ag, AgNO_3$, 26 g, in ätherischer Suspension mit einer ätherischen Lösung von 17,6 g Jod; 6) aus Natriumphenylacetylen in absolutem Aether suspendirt mit Jod, in absolutem Aether aufgelöst.

Das Jodphenylacetylen wurde zuerst in grosser Menge nach Methode 4 dargestellt, später hat es sich als zweckmässiger herausgestellt, dasselbe nach 6) zu bereiten. Zu 65 g Phenylacetylen, in der fünffachen Menge absolutem Aether aufgelöst, giebt man 14,7 g Natriumdraht; sobald kein Metall mehr vorhanden ist, wird langsam und unter heftigem Umschütteln eine möglichst concentrirte, absolut ätherische Lösung von 119 g Jod hinzugesetzt. Es tritt sofort Umsetzung ein, gegen Ende aber wird die Jodlösung nur sehr langsam ent-

⁴⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 4115.

⁴⁸⁾ Peratoner, Gazz. chim. ital. **22**, 69.

⁴⁹⁾ Liebermann und Damerow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1098.

färbt. Nach einstündigem Stehen wird mit Wasser versetzt und mit Chlorcalcium getrocknet. Zwei so verarbeitete Portionen gaben nach sorgfältigem Fractioniren unter vermindertem Druck 39,5 g Phenylacetylen und 153 g Jodphenylacetylen vom Siedepunkt 117° unter 15 mm Druck. Bei der Destillation darf nie mehr als 50 g Substanz auf einmal genommen werden, da bei höherer Temperatur das Jodphenylacetylen sich immer zum Theil in ein harziges Polymeres verwandelt; aus diesem Grunde ist es auch wichtig, dass die Destillation bei möglichst niedrigem Druck ausgeführt wird.

Farbloses, süß riechendes Oel vom spec. Gew. 1,75 bei 23° (Westphal), das sich im Dunkeln längere Zeit unverändert aufbewahren lässt (es tritt nur Jodfärbung auf).

0,2645 g gaben 0,4049 CO_2 und 0,0515 H_2O .

0,2650 g „ 0,2702 AgJ (Kalkmethode).

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{J}$	Gefunden
C	42,10	41,75
H	2,19	2,16
J	55,70	55,10

Ueberführung in Jodacetophenon. Die Constitution des Jodphenylacetylens wird festgestellt durch seine Umwandlung in Jodacetophenon, die auf zwei Wegen zu bewerkstelligen ist. Ein Gemisch von 25 ccm Eisessig und 12 ccm concentrirter Schwefelsäure wird mit 5 g Jodphenylacetylen versetzt, eine Stunde lang unter Umschütteln auf $30\text{--}40^{\circ}$ erwärmt und darauf in viel Wasser gegossen. Das in Aether aufgenommene Oel wird mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach zweimaligem Fractioniren wurden 4,3 g Jodacetophenon vom Siedep. 170° (30 mm Druck) erhalten; dasselbe erstarrt sofort beim Abkühlen mit Eiswasser, Schmelzp. 30° . Die Substanz greift die Augen sehr stark an.

0,3322 g gaben 0,3200 AgJ (Kalkmethode).

0,2350 g „ 0,3286 CO_2 und 0,0608 H_2O .

0,3699 g „ 0,5189 CO_2 „ 0,0967 H_2O .

	Berechnet für C_8H_7JO	Gefunden	
C	39,02	38,13	38,25
H	2,84	2,86	2,90
J	51,63	52,05	—

Um ganz sicher zu sein, dass Jodacetophenon vorliegt, wurde dieser Körper aus Bromacetophenon⁵⁰⁾ durch Erhitzen mit alkoholischem Jodkalium dargestellt. Das so erhaltene Product, welches inzwischen auf demselben Wege von Lucas⁵¹⁾ dargestellt worden ist, siedete bei 155° unter 15 mm Druck, erstarrt sofort beim Abkühlen, Schmelzp. 30°, und ist in keiner Beziehung von dem aus Jodphenylacetylen erhaltenen zu unterscheiden.

Verhalten von Jodphenylacetylen gegen essigsaure Salze.

Die Untersuchung des Jodphenylacetylen beweist, dass es durchaus nicht das Verhalten eines Jodalkyls zeigt, d. h. es ist der sogenannten doppelten Umsetzung nicht zugänglich und geht mit tertiären Aminbasen unter keiner Bedingung in ein Tetraalkylammoniumjodid über. Sehr auffallend ist sein Verhalten gegen Silberacetat.

Man erhitzt 20 g Silberacetat, 30 g Eisessig und 20 g Jodphenylacetylen sieben Stunden lang auf 90—100°, versetzt dann mit Aether und filtrirt. Beim Auskochen des Rückstandes, 22,5 g, mit heissem Wasser, bleiben nur 7 g ungelöst; das gelöste Salz, 15,5 g, ist unverändertes Silberacetat. Das in Wasser unlösliche Salz enthält Spuren von Silber, besteht aber hauptsächlich aus Jodsilber. Die ätherische Lösung, mit Soda gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet, gab 18,4 g eines jodhaltigen Oeles, welches grösstentheils zwischen 170—176° (Vorlauf 120—170°) bei 17 mm Druck siedete. Das Oel riecht stechend, greift die Augen stark an, ist unzersetzt aber sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf und bleibt bei weiterem Er-

⁵⁰⁾ Hunnius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2007.

⁵¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 601.

hitzen mit essigsauerm Silber selbst bei 120° unverändert. Zwei verschiedene Präparate, welche unter 20 mm Druck bei 170°, unter 34 mm Druck bei 184—186° siedeten, wurden analysirt.

0,3823 g gaben 0,2780 AgJ (Kalkmethode).
 0,3193 g „ 0,5311 CO₂ und 0,1007 H₂O.
 0,3080 g „ 0,5174 CO₂ „ 0,1027 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₂ H ₉ JO ₂		
C	46,15	45,36	45,81
H	2,88	3,50	3,70
J	40,70	39,30	—

Die Analyse stimmt annähernd für ein Dianhydrid eines Essigsäureadditionsproductes:

Das Oel, 16,5 g, vom Siedep. 179° unter 24 mm Druck wurde unter Abkühlung durch Wasser mit 60 g concentrirter Schwefelsäure behandelt und nach 20 Minuten langem Stehen auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen, mit Soda gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Erhalten 10,8 g reines Jodacetophenon vom Siedepunkt 165° unter 20 mm Druck; nochmals destillirt siedete es bei 156° unter 15 mm Druck und erstarrte sofort beim Abkühlen.

0,3268 g gaben 0,3075 AgJ (Kalkmethode).
 0,2567 g „ 0,3676 CO₂ und 0,0676 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₇ JO	
C	39,02	39,05
H	2,84	2,92
J	51,63	50,85

Berücksichtigt man nun folgende Thatsachen: dass 1) Jodphenylacetylen, 5 g, mit 10 g Eisessig sieben Stunden lang auf 120—130° erhitzt, keine Spur des obigen Oeles giebt, sondern theils verharzt, theils unverändert bleibt (2 g, woraus 5 g C₆H₅C₂J₃, Schmelzpt. 110°, erhalten wurden); 2) Jodphenyl-

acetylen, 10 g, mit essigsauerm Silber, 10,5 g, nach siebenstündigem Erhitzen auf 120—130° 4 g eines stechend riechenden Oeles unter 30 mm Druck bei 160—170° siedenden, mit dem soeben beschriebenen Producte identischen Oeles liefert; 3) ein Gemisch von 5 g Jodphenylacetylen, 10 g Eisessig und 3,6 g geschmolzenem Natriumacetat nach siebenstündigem Erhitzen auf 120—130° ebenfalls das stechend riechende Product giebt, so kommt man zum Schlusse, dass bei allen diesen Umsetzungen das essigsaurer Salz sich an die im Jodphenylacetylen vorhandene dreifache Acetylenbindung anlagert:

Die vorhandene Essigsäure zersetzt dann das gebildete Additionsproduct (I) unter Regenerirung von essigsauerm Salz und Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(OCOCH}_3)_2\text{CH}_2\text{J}$, woraus dann unter Wasserverlust die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{JO}_2$ entsteht.

Es ist ja bekannt, dass in vielen Fällen eine Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Körper viel leichter oder ausschliesslich bei Gegenwart eines Alkalis, wie Natriumäthylat, Aetzkali oder Cyankalium stattfindet.

Das Hauptinteresse der Reaction zwischen Jodphenylacetylen und Silberacetat liegt aber darin, dass diese Umsetzung *ohne Betheiligung des vorhandenen Jodatoms* eintritt, es wurde sehr sorgfältig auf Phenylessigsäure und Phenylacetylen Silber geprüft, aber keine Spur derselben gefunden.

In ganz analoger Weise wie Jodphenylacetylen verhält sich nun Jodallylen, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CJ}$, gegen Silberacetat und Eisessig beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130°. Liebermann⁶²⁾ hat gefunden, dass sich hierbei ein sehr stechend riechendes, jodhaltiges Oel bildet; die von ihm erhaltenen analytischen Zahlen stimmen annähernd auf die Formel

⁶²⁾ Diese Annalen **135**, 272.

	Berechnet für $C_7H_7JO_2$	Gefunden von Liebermann
C	33,60	34,00
H	2,80	4,00
J	50,80	49,00

Die Einwirkung von Metallen auf Jodphenylacetylen.

Quecksilberphenylacetylen, $Hg(C\equiv CC_6H_5)_2$.

Jodphenylacetylen mit drahtförmigem Natrium in Berührung, erleidet selbst bei wochenlangem Stehen keine Umsetzung (das Natrium bedeckt sich mit einer grauschwarzen Schicht). Ganz anders bei Gegenwart eines Lösungsmittels. Eine Lösung von 6,9 g Substanz in der zweifachen Menge absoluten Aethers wird mit Natrium in Form von Draht versetzt. Nach einiger Zeit beobachtet man, dass das Metall sich grau färbt und mit grauschwarzen Blasen bedeckt; dann geht die Umsetzung sehr rasch vor sich, das Metall zerfällt und wird in ein grauweisses Pulver verwandelt. Das überschüssige Natrium wird durch Alkohol beseitigt, Wasser zugesetzt u. s. w.; so wurden 2 g Phenylacetylen vom Siedep. 142° erhalten.

Es entsteht bei dieser Reaction keine Spur von Diphenyldiacetylen⁵³⁾. Obwohl beim Mischen von Jodphenylacetylen und trockenem Natriumphenylacetylen (bei Gegenwart von absolutem Aether) eine Wärmeentwicklung stattfindet, so gewinnt man, selbst nach längerem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° beide Substanzen unverändert zurück, ohne eine Spur von Diphenyldiacetylen.

Jodphenylacetylen, 5 g, und Quecksilber, 8,8 g, wirken kalt nur sehr langsam auf einander ein, rasch in kurzer Zeit bei 100° . Warmer Aether extrahirt nun aus dem Reaktionsgemisch eine farblose Substanz, welche von Spuren Jodqueck-

⁵³⁾ Glaser, diese Annalen **154**, 159; vergl. Baeyer und Landsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 57.

silber durch Umkrystallisiren aus Ligroin vom Siedep. 70—80° befreit wird. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 125°.

0,2339 g gaben 0,4068 CO₂ und 0,0560 H₂O.

0,4123 g „ 0,2388 HgS.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₀ Hg	
C	47,76	47,43
H	2,49	2,66
Hg	49,75	49,93

Quecksilberphenylacetylen entsteht ferner in glatter Weise aus Phenylacetylen. Eine Lösung von 163 g Jodkalium in 163 g Wasser wird mit 66 g Quecksilberchlorid und 125 ccm zehnprocentiger Natronlauge versetzt und darauf unter Umschütteln eine Lösung von 25 g Phenylacetylen in 250 g Alkohol zugegeben. Das Quecksilbersalz scheidet sich vollständig ab; zur Reinigung wird es einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Quecksilberphenylacetylen ist leicht löslich in Aether, sehr wenig dagegen in kaltem Alkohol und Ligroin. Es ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Quecksilberphenyl auffallend ähnlich. Mit Jod in ätherischer Lösung giebt es immer Jodphenylacetylen und kein dem J-Hg-C₆H₅ analoges Zwischenproduct J-Hg-C≡C-C₆H₅. Auf Jodphenylacetylen wirkt das Quecksilbersalz auch bei 100° nicht ein.

Jodphenylacetylenanilid,

Jodphenylacetylen und Anilin, in molekularen Mengen gemischt, vereinigen sich in kurzer Zeit in der Kälte zu einem Additionsproduct, welches beim Kratzen mit einem Glasstabe sofort erstarrt. Ausbeute quantitativ. Da das Product in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Ligroin ausserordentlich leicht löslich ist, wird es mit ganz wenig kaltem Ligroin gewaschen und so in farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 44—46° erhalten. Die Substanz verbrennt *sehr schwer*.

0,1681 g gaben 0,3165 CO₂ und 0,0575 H₂O.

0,4121 g „ 0,3021 AgJ.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ NJ	Gefunden
C	52,33	51,35
H	3,74	3,80
J	39,56	39,63

Jodphenylacetylenanilid ist ein neutraler Körper, d. h. er wird weder von verdünnten Alkalien noch verdünnten Säuren verändert. Beim Aufbewahren, namentlich schnell in Lösungen, färbt er sich gelb, um sich schliesslich in ein schwarzes Harz zu verwandeln. Diese Zersetzung tritt in ganz kurzer Zeit beim Erhitzen auf 100° ein. Alkoholisches Kali wirkt in der Kälte nicht ein. Bei dreistündigem Erhitzen von 10 g Substanz mit alkoholischem Kali (2,6 g) auf 100° hatten sich 0,9 g Phenylacetylen, 1,2 g Jodphenylacetylen und 1,5 g Anilin gebildet. Die folgenden Versuche zeigen, dass das Additionsproduct leicht in die Componenten gespalten wird. In ätherischer Lösung mit einem Molekül Jod behandelt, giebt es neben Anilin Trijodstyrol⁵⁴⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{J}}{\text{C}}=\text{CJ}_2$, Schmelzp. 110°. Mischt man 7 g Jodphenylacetylenanilid mit 6,3 g Essigsäureanhydrid, so tritt Erwärmung ein. Nach dreistündigem Stehen fällte Ligroin 2,2 g reines Acetanilid aus, während in der Lösung 4,5 Jodphenylacetylen gefunden wurden.

7,8 g Substanz mit 7 g Zinkstaub und Alkohol erhitzt, gaben 1,5 g Phenylacetylen und 0,5 g Anilin. Die folgenden Versuche beweisen, dass die Substanz nach einer zweiten Richtung hin sich dissociirt, wodurch die gegebene Constitution festgestellt wird.

10 g Jodphenylacetylenanilid und 24 ccm absoluter Aether wurden drei Stunden lang im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt; aus dem durch Erhitzen im Oelbade bei 100° unter 30 mm Druck Uebergetriebenen wurden 1,5 ccm Phenylacetylen (Siedepunkt

⁵⁴⁾ Liebermann und Sachse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 4115.

140—142°) gewonnen. Der Rückstand besteht aus Anilin, p-Jodanilin und viel rothem Harz — wahrscheinlich polymerisiertes Jodphenylacetylen. — Die basischen Bestandtheile werden von dem Harz durch Kochen mit verdünnter Salzsäure getrennt und darauf mittelst Alkali freigemacht. Salzsäure vom spec. Gew. 1,11⁵⁵⁾ fällt das schwer lösliche salzsaure p-Jodanilin in Blättchen aus, Schmelzp. 210—220°. Die hieraus gewonnene freie Base wird aus Ligoïn (Siedep. 40—60°) umkrystallisirt, wobei 0,8 g farblose, seidenartige Nadeln, Schmelzp. 65°, erhalten werden. Das p-Jodanilin erwies sich durch seine Eigenschaften als völlig identisch mit einem nach Hofmann's Methode aus Jod und Anilin dargestellten Präparate; es wurde ferner mittelst Essigsäureanhydrid in das bei 182° schmelzende p-Jodacetanilid übergeführt.

Bei einem genau entsprechenden Versuche mit 14 g Eisessig und 14 g Jodphenylacetylenanilid wurden nach zweistündigem Erhitzen auf 80—90° 1,3 g Phenylacetylen, viel Harz, 1,1 g Anilin und 0,1 g p-Jodanilin erhalten.

Die mitgetheilten Versuche sind genügend, um zu beweisen, dass das Anilinadditionsproduct die Constitution besitzt

d. h. es ist ein Derivat des Jodoniums, $\text{J}\equiv\text{H}_3$, welches mit $\text{N}\equiv\text{H}_3$ verglichen werden kann. Das Product dissociirt nach zwei Richtungen hin, nämlich (I) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CJ}$ und $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, wodurch sich die Bildung von Acetanilid und von $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{J}_3$ bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid bezw. Jod, sowie auch die Ueberführung von Jodphenylacetylen in ein harziges Polymeres erklärt und (II) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ und in JNHC_6H_5 , welches letztere dann, wie schon bei anderen am Stickstoff halogenirten Aniliden bekannt⁵⁶⁾, in p-Jodanilin $\text{JC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ übergeht. Die

⁵⁵⁾ Hofmann, diese Annalen **67**, 61.

⁵⁶⁾ Bender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2272; Comstock und Kleeberg, Amer. chem. Journ. **12**, 499.

Dissociation des Anilids nach II wird speciell durch obige Versuche mit Aether und Eisessig festgestellt.

Die Versuche mit Anilin beweisen somit wieder, dass Jodphenylacetylen durchaus nicht das Verhalten eines Jodalkyls zeigt, was darauf zurückzuführen ist, dass es nicht untererspaltung von Jodwasserstoff dissociirt. Das in diesem Molekül vorhandene Jodatome ist ungesättigt und geht unter Aufnahme von Anilin in den dreiwertigen Zustand über; meines Wissens ist dies der erste bekannte, sicher festgestellte Fall, dass ein Halogenatom unter Aufnahme eines Amines in den dreiwertigen Zustand übergeht. Ich habe bis jetzt vergeblich aus Jodphenylacetylen die entsprechenden Additionsproducte mit Ammoniak, Hydroxylamin, Methylanilin, Alkohol, Malonsäureäther u. a. dergl. m. darzustellen versucht; man erhält nur ihre durch Dissociation gebildeten Zersetzungsproducte. So giebt Jodphenylacetylen bei längerem Stehenlassen in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak bezw. Hydroxylamin (oder schneller beim Erhitzen) nicht das Additionsproduct

sondern durch Dissociation nach II Phenylacetylen.

Hierdurch erklärt sich ohne Weiteres die eigenthümliche Thatsache, dass Jod- und Bromphenylacetylen sowie auch Dijodacetyliden, Bromacetyliden und Jodacetylen bei der Behandlung mit überschüssiger ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung in die entsprechenden Salze des Phenylacetylen bezw. Acetylen übergeführt werden.

Hierdurch wird ferner das eigenthümliche Verhalten des Jodcyans auf einmal verständlich. Das Jodcyan, $\text{J-C}\equiv\text{N}$, ist das vollständige Analogon des Jodphenylacetylen, $\text{J-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$. Beide enthalten eine dreifache Bindung sowie auch ein ungesättigtes Jodatome; sie können deshalb sowohl an die dreifache Bindung (I) als auch an das Jodatome (II) addiren. Dasselbe gilt für die entsprechenden Chlor- und Bromderivate,

Ob nun eine Addition nach I oder II eintritt, hängt — wie sich bei weiterer Untersuchung zeigte — in auffallender Weise 1) von der Natur der Körper, welche angelagert werden sollen, 2) von der Masse und Natur des Halogens ab.

Lässt man *molekulare Mengen von Jodcyan und Anilin* in absolut ätherischer Lösung einige Tage stehen, so bilden sich Blausäure und p-Jodanilin⁵⁷⁾ (aus Lignoïn Nadeln, Schmelzp. 65°); diese Producte entstehen wohl aus dem zunächst gebildeten Additionsproducte durch Dissociation

Es giebt nun ferner eine Anzahl Substanzen, welche höchstwahrscheinlich eine ganz analoge Constitution wie Jodphenylacetylenanilid besitzen. Hierher gehören die Chlorzinkdoppelsalze mit Ammoniak, Hydroxylamin u. s. w.

sowie auch die Additionsproducte des Chlorcalciums mit Wasser und Alkohol, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ferner gehören hierher die eigenthümlichen von Rudnew⁵⁸⁾ aus tertiärem

⁵⁷⁾ Vergl. Rabe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1717; der Schmelzpunkt des p-Jodanilins ist dort wohl durch einen Druckfehler als 83° angegeben. Hervorzuheben in dieser Beziehung ist die That- sache, dass Chlor- und Bromcyan mit Anilin Phenylcyanamid $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}:\text{N}$ liefern, was auf eine Anlagerung von Anilin an das in jenen Substanzen vorhandene Cyan

zurückzuführen ist.

⁵⁸⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **46**, 305.

Butyl- oder Amylamin, sowie aus tertiärem Butyl- oder Amyljodid dargestellten Salze,

u. a. dergl. m. Diese sind zu betrachten als monoalkylierte Ammoniumjodide, in welchen an das Jodatomb ein zweites Molekül primäres Amin angelagert ist, wie z. B.

Rudnew schreibt ihnen die Constitution $\text{RNH}_3\text{-J}=\text{NH}_2\text{R}$ zu.

Dass das Halogen in vielen sauerstofffreien Halogenderivaten analog, wie dies bei den Sauerstoff enthaltenden Halogenkörpern angenommen wird, eine Werthigkeit von drei und fünf besitzen kann, wird durch die Existenz der zweibasischen Fluorwasserstoffsäure $\text{HF}=\text{FH}$, der von Wilgerodt⁵⁹⁾ entdeckten Jodchloride,

sowie durch die von von V. Meyer und Hartmann⁶⁰⁾ entdeckten Jodoniumbasen

bewiesen. Gombert⁶¹⁾ hat gezeigt, dass Bromtriphenylmethan ein Tetrajodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C-BrJ}_4$, liefert. Das entsprechende Tetra-bromid bildet sich, wie ich gefunden habe, bei Zusatz von vier Atomen Brom zu in Chloroform aufgelöstem Bromtriphenylmethan. Brillante, scharlachrothe Würfel, die sich an der Luft oder im Vacuum fortwährend unter Abgabe von Brom zersetzen, bis schliesslich reines Bromtriphenylmethan zurückbleibt.

Alle diese Verbindungen dissociiren leicht unter Bildung von einwerthiges Halogen enthaltenden Körpern. Es ist des-

⁵⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **33**, 154.

⁶⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 427.

⁶¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **20**, 790.

halb sehr wohl möglich, dass bei vielen chemischen Umsetzungen sich solche mehrwerthiges Halogen enthaltende Körper als Zwischenproducte bilden, die aber dann sofort durch Dissociation zerfallen. Das Verhalten der Jodalkyle z. B. gegen Brom⁶²⁾ und Chlor, sowie auch gegen Jodchlorid⁶³⁾, wobei das Jod durch Brom resp. Chlor einfach ersetzt wird, erklärt sich am einfachsten durch eine intermediäre Bildung von Jodbromid oder Jodchlorid,

die sodann spontan in R-Br bezw. R-Cl und in BrJ, ClJ dissociiren.

*Verhalten von Jodphenylacetylen gegen Malonsäureäther
und gegen alkoholisches Kali.*

12,2 g Jodphenylacetylen und 17 g Malonsäureäther (zwei Moleküle) werden langsam zu einer alkoholischen Lösung von einem Molekül Natriumäthylat hinzugesetzt; es tritt sofort Gelbfärbung ein, zur Vollendung der Reaction wird 1½ Stunde auf 100° erhitzt. Man versetzt mit viel Wasser, extrahirt mit Aether, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt unter vermindertem Druck. Erhalten wurde 2 g Harz, 4 ccm Phenylacetylen, nach nochmaliger Destillation bei 140—144° siedend, 3 ccm Oel vom Siedep. 85° unter 15 mm Druck — unveränderter Malonsäureäther, endlich 11 g einer unter 15 mm Druck bei 180° bis 190° siedenden Substanz, welche beim Kühlen sofort erstarrt, aus Ligroin in farblosen, flachen Nadeln krystallisirt und bei 75—76° schmilzt; sie ist nach allen Eigenschaften mit einem zum Vergleich dargestellten Präparate von Acetylentetracarbonsäureäther⁶⁴⁾, (COOR)₂CH-CH(COOR)₂, völlig identisch.

Das Resultat ist das nämliche, wenn die Reaction durch längeres Stehenlassen in der Kälte zu Ende geführt wird; so wurden

⁶²⁾ R. Meyer, Journ. f. pract. Chem. [2] **34**, 104.

⁶³⁾ Wilgerodt, Journ. f. pract. Chem. [2] **33**, 156.

⁶⁴⁾ Conrad und Bischoff, diese Annalen **214**, 68.

aus 9 g Jodphenylacetylen, 5 g Acetessigäther und 0,9 g Natrium in Alkohol gelöst 2,5 ccm Phenylacetylen gewonnen; der vermuthlich gleichzeitig entstandene Diacethbernsteinäther ging bei dem Versuche verloren. Die Reaction zwischen Jodphenylacetylen und Malonsäureäther ist zu erklären wie folgt: das zunächst sich bildende Additionsproduct,

dissociirt spontan in $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{JCH}(\text{COOR})_2$; der so gebildete Jodmalonsäureäther reagirt dann mit Natriummalsäureäther unter Bildung von Acetylentetracarbonsäureester⁶⁵).

Erhitzt man Jodphenylacetylen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, Aetzkali oder Cyankalium, so bildet sich neben Aldehydharz nur Phenylacetylen; es entsteht keine Spur von Aethoxyphenylacetylen bzw. Phenylelessigsäure oder von Cyanphenylacetylen. Das durch Anlagerung von Alkohol sich bildende Product

dissociirt einfach zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$, HJ und $\text{CH}_3\text{-CH:O}$.

Beim Behandeln von Jodphenylacetylen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht in der Kälte ebenfalls Phenylacetylen.

Es giebt nun eine ganze Anzahl Halogenderivate, die sich ganz ähnlich wie Jodphenylacetylen gegen die gleichen Reagentien verhalten.

Die tetrahalogensubstituirten Methane, CJ_4 , CBr_4 und CCl_4 wurden bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, Natriumäthylat oder Cyankalium zunächst in Jodoform, Bromoform und Chloroform übergeführt (siehe nachfolgende Abhandlung), was wohl nur durch eine intermediäre Bildung von

⁶⁵) Vergl. Bischoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1046 und Nef, diese Annalen **298**, 259.

und darauf folgende Dissociation zu X_3CH und XOC_2H_5 erklärt werden kann. Das Verhalten der Halogen-Stickstoffverbindungen, welche mit Wasser bzw. mit alkoholischem Natriumäthylat unter gleichzeitiger Bildung von Unterhalogensäure, XOH , bzw. deren Aether, XOC_2H_5 , in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen übergehen, ist in ganz ähnlicher Weise zu erklären; dasselbe gilt für die Umsetzungen von Tribromdinitrobenzol und analogen Körpern mit Natriacetessigäther, Natriummalonsäureäther oder Natriumäthylat, die in den letzten Jahren von C. L. Jackson und seinen Schülern⁶⁶⁾ untersucht worden sind. Bei diesen Reactionen wird das Brom zum Theil durch Wasserstoff ersetzt und es gelang diesem Forscher trotz eifrigen Arbeitens und Suchens nicht, eine einfache Erklärung für die auffallende Erscheinung aufzufinden.

Nimmt man an, dass eine Anlagerung von Acetessigäther, Malonsäureäther oder Alkohol an das ungesättigte Bromatom eintritt, so kann darauf eine Dissociation zu der entsprechenden Wasserstoff-Verbindung und zu $BrC_6H_5O_3$, $CHBr(COOR)_2$ oder $BrOC_2H_5$ stattfinden und so werden sich dann Diacetbernsteinsäureäther, Acetylentetracarbonsäureäther oder Aldehydharz bilden müssen, analog wie oben beim Jodphenylacetylen. Jackson und seine Schüler haben bei ihren Versuchen mit Natriacetessigäther bzw. Natriummalonsäureäther eine Bildung von Diacetbernsteinäther bzw. von Acetylentetracarbonsäureäther niemals constatirt; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass sie nach diesen Producten nicht gesucht haben.

*Verhalten von Jodphenylacetylen gegen Malonsäureäther
bei Gegenwart von Zinkstaub.*

Erwärmt man ein Gemisch von 6 g Zinkstaub, 6,9 g Jodphenylacetylen und 8,9 g Malonsäureäther, so tritt plötzlich bei 100—104° eine sehr heftige Reaction ein, die sich in einigen

⁶⁶⁾ Amer. chem. Journ. **10**, 281; **11**, 91, 541; **12**, 164; **13**, 164; **16**, 28, 35; **18**, 140, 165, 663; **21**, 510.

Minuten beendigt⁶⁷⁾; der Versuch kann deshalb nur mit kleinen Mengen auf einmal ausgeführt werden. Durch Zusatz von Aether, Waschen des Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure werden neben unverändertem Malonsäureäther 4,7 g eines unter 16 mm Druck bei 178—181° siedenden Oeles erhalten. Die Analyse desselben ergab $C = 68,91$, $H = 6,78$, woraus zu schliessen ist, dass ein Gemisch etwa gleicher Teile Styrolmalonsäureäther, $C_6H_5CH=CH-CH(COOR)_2$, und Phenylacetylenmalonsäureäther, $C_6H_5C\equiv C-CH(COOR)_2$, vorlag. Das Oel wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Verhalten von Jodphenylacetylen gegen verschiedene Reagentien.

Es wurden viele Versuche angestellt, Jodphenylacetylen in eine Jodoso- bzw. Jodoverbindung überzuführen, aber ohne Erfolg. Die Substanz wird durch Chromsäure in Eisessiglösung zu Benzoësäure oxydirt. 29 g Jodphenylacetylen, 40 g Alkohol und 24 g gepulvertes Silbernitrat gaben nach längerem Erhitzen auf 70—80° 4,5 g Benzoëäther.

Es wurden ferner eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, um zu prüfen, ob Jodphenylacetylen sowie das entsprechende Jodallylen (siehe unten) mit tertiären Aminbasen unter Bildung tetraalkylirten Ammoniumjodids, $C_6H_5C\equiv C-NR_3J$, reagiren kann. *Es war unmöglich, ein solches Product darzustellen.* Auf Dimethylanilin, Diäthylanilin und Chinolin wirkte Jodphenylacetylen in der Kälte nicht ein und beim Erhitzen auf 100° wird es in ein harziges Polymeres verwandelt. Ganz ähnliche Erfahrungen wurden mit Triäthylamin gemacht; zwar wird bei dessen Vermischen mit Jodphenylacetylen Wärme frei, aber selbst nach monatelangem Stehen war keine Umsetzung zu bemerken. Beim Erhitzen auf 100° wird das Jodphenylacetylen verharzt und es bildet sich eine geringe Menge jodwasserstoffsäures Triäthylamin.

⁶⁷⁾ Vergl. Daimler, diese Annalen **249**, 173. Wird obiger Versuch bei Gegenwart von Alkohol ausgeführt, so tritt Umsetzung bei 80—85° ein, aber es entsteht nur Phenylacetylen.

Beim Mischen von 2 g Jodallylen mit 1,2 g Triäthylamin tritt Erwärmung ein, aber nach 20 Tage langem Stehen waren beide Substanzen unverändert geblieben. Beim Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr wird in kurzer Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) das Jodallylen vollständig in ein rothes, harziges Polymeres verwandelt, während die ganze Menge des Triäthylamins unverändert vorhanden ist. Da beim Mischen mit dem Amin Erwärmung eintritt, so ist wohl möglich, dass eine geringe Vereinigung zu

stattfindet. Hierdurch wird z. B. die rasche Polymerisation des Acetylderivates bei 100° verständlich.

Jodallylen, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CJ}$.

Diese Substanz wurde in grösserer Menge aus Allylensilber nach den Angaben von Liebermann⁶⁸⁾ dargestellt; sie besitzt aber ganz andere physikalische Eigenschaften, als jener angiebt. Die Differenzen sind wohl dadurch zu erklären, dass das Propylenbromid Liebermann's durch Aethylenbromid verunreinigt war; was er mit Jod behandelte, wäre dann ein Gemisch von Acetylsilber und Allylsilber gewesen. Eine Lösung von 17,2 g Jod und 11,6 Jodkalium in 23 g Wasser wird langsam unter Umschütteln zu 10 g Allylsilber⁶⁹⁾ in 10 g Wasser suspendirt, hinzugesetzt und darauf sofort ein Theil des Wassers abdestillirt, so lange es Oeltropfen mit sich führt. Das Oel wird vom Wasser getrennt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet.

Aus 31,1 g Allylsilber wurden 28 g Oel erhalten, das ohne die geringste Zersetzung bei $109-110^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedete. Farbloses, stark süß riechendes, nicht giftiges Oel vom spec. Gew. 2,08 bei 22° (Westphal). Nach Liebermann soll das Jodallylen den Siedep. 97° , das spec. Gew. 1,70 und den schauerhaften Geruch des Dijod-

⁶⁸⁾ Diese Annalen **135**, 270.

⁶⁹⁾ Das Allylsilber, ähnlich dem Phenylacetylsilber, ist ein sehr beständiges, nicht explosives Salz.

310 *Nef, Ueber das Phenylacetylen, seine Salze und seine acetylidens haben, woraus hervorgeht, dass sein Product sehr unrein war.*

0,2918 g gaben 0,2334 CO₂ und 0,0511 H₂O.

0,2130 g „ 0,2986 AgJ (Kalkmethode).

	Berechnet für C ₈ H ₃ J	Gefunden
C	21,69	21,81
H	1,80	1,94
J	76,50	75,76

Mit 23 g Jod, in ätherischer Lösung behandelt, geben 15 g Jodallylen 36 g des Dijodids, CH₃CJ=CJ₂, Schmelzp. 64°, das in seinen Eigenschaften mit dem von Liebermann aus Allylen-silber und Jod erhaltenen Product vollkommen identisch ist⁷⁰⁾. Das Dijodid, 36 g, auf dem Wasserbade mit 10 g alkoholischem Kali (zwei Molekülen) bis zur neutralen Reaction erhitzt und darauf mit viel Wasser versetzt, giebt 6 g Jodallylen vom Siedepunkt 109—110°. Mit Zinkstaub und Alkohol giebt Jodallylen in der Kälte Allylen; das Verhalten desselben gegen Triäthylamin und gegen Silberacetat ist schon oben erwähnt worden.

E. Ueber das Bromphenylacetylen, C₆H₅C≡C-Br.

Darstellung von ω-Dibromstyrol, C₆H₅CH=CHBr.

Setzt man die berechnete Menge, ein Molekül, alkoholisches Kali zu einer alkoholischen Lösung von ω-Bromstyroidibromid⁷¹⁾, so tritt bedeutende Erwärmung ein, weshalb man mit fließendem Wasser kühlt, und in einigen Minuten ist die Lösung neutral; man giesst in viel Wasser, trocknet das abgeschiedene und mit Wasser gewaschene Oel mit Chlorcalcium und destillirt. Das Hauptproduct ist ein schweres, angenehm riechendes Oel vom Siedep. 144° unter 24 mm Druck; dasselbe ist ein Gemisch von viel ω-Dibromstyrol und wenig Phenylacetylendibromid, welches letztere durch Behandeln mit Zinkstaub

⁷⁰⁾ Diese Annalen **135**, 274.

⁷¹⁾ Fittig und Binder, diese Annalen **195**, 142.

und Alkohol in der Kälte in Phenylacetylen übergeführt wird, während das isomere ω -Dibromstyrol unter diesen Umständen völlig unverändert bleibt und selbst bei 100° nur sehr langsam angegriffen wird. Für die Darstellung von Bromphenylacetylen (siehe unten) ist die Trennung der Isomeren und die Destillation unnöthig. Das reine ω -Dibromstyrol siedet bei 135° bis 136° unter 17 mm, bei 144° unter 24 mm Druck; spec. Gew. 1,819 bei 22° (Westphal).

0,2717 g gaben 0,3584 CO_2 und 0,0612 H_2O .

0,2049 g „ 0,2910 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2$	
C	36,64	35,98
H	2,29	2,50
Br	61,07	60,43

Leitet man den Dampf des ω -Dibromstyrols bei vermindertem Druck über stark erhitztes Kupfer, so entsteht keine Spur von Phenylacetyliden, sondern in guter Ausbeute Phenylacetylen⁷²⁾. 40 g ω -Dibromstyrol mit Zinkstaub und Alkohol längere Zeit auf 100° erhitzt, das unter 15 mm Druck bei $97-100^\circ$ siedete und beim Abkühlen mit Eiswasser sofort erstarrte.

Bromphenylacetylen, $\text{Br-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$.

Diese Substanz wurde auf drei verschiedenen Wegen dargestellt; 1) und 2) aus ω -Dibromstyrol bzw. aus Phenylacetylendibromid durch Erhitzen mit einem Molekül alkoholischen Kalis, 3) aus den isomeren Dibromzimmtsäuren⁷³⁾ durch Erhitzen der Silbersalze,

⁷²⁾ In dieser Beziehung ist die merkwürdige Stabilität von Diphenylacetylidenbromid bzw. -chlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) von Interesse. Siedendes alkoholisches Kali bzw. Zinkstaub und Alkohol ist ohne Einwirkung. Das Chlorid destillirt bei vermindertem Druck durch ein langes, mit Kupfer gefülltes und stark erhitztes Rohr, ohne Veränderung zu erleiden.

⁷³⁾ Roser und Haselhoff, diese Annalen **247**, 139.

auf 120° bzw. auf 170°. In allen Fällen entsteht ein süß riechendes, nicht giftiges Oel, was darauf hindeutet, dass keine Neigung zur Bildung des isomeren Bromphenylacetylids,

vorhanden ist.

Die Identität der nach diesen drei Methoden dargestellten Präparate wurde durch deren physikalische Eigenschaften, sowie auch durch Ueberführung in das charakteristische Dijodid sicher festgestellt.

Zur Darstellung von Bromphenylacetylen in grösseren Mengen eignet sich am besten das direct aus ω -Bromstyroldibromid mittelst alkoholischen Kalis erhaltene Gemisch von Dibromstyrolen; dasselbe wird direct ohne zu destilliren mit einem Molekül alkoholischen Kalis versetzt. In der Kälte tritt wenig Umsetzung ein; nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf 100° ist jedoch bei Anwendung von 40—80 g Substanz die Lösung neutral geworden. Man giesst in viel Wasser, extrahirt mit Aether, wäscht sorgfältig mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Das nach Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wird in Portionen von nicht mehr als 20 g bei möglichst niedrigem Druck destillirt; dennoch geht bei jeder Destillation $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ der Substanz durch Polymerisation verloren. Nimmt man mehr als 20 g oder destillirt man bei einem Druck von 40 mm oder höher, so wird über die Hälfte des Bromphenylacetylen zu einem rothen Harze polymerisirt. Bromphenylacetylen ist ein farbloses, stark süß riechendes Oel; Siedep. 96° unter 15 mm Druck; spec. Gew. 1,456 bei 24,2° (Westphal). Beim Stehen selbst in gewöhnlicher Temperatur wird es rasch durch Polymerisation in ein rothes Harz verwandelt, es muss deshalb sofort für weitere Versuche verwendet werden.

0,2192 g gaben mit PbCrO_4 verbrannt, 0,4209 CO_2 und 0,0600 H_2O .

0,2024 g „ 0,2094 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für C_6H_5Br	Gefunden
C	53,03	52,37
H	2,76	3,04
Br	44,21	44,02

Bromphenylacetylen, $=BrC\equiv C-C_6H_5$, ist das vollständige Analogon des Bromcyans, $=Br-C\equiv N$; wie jenes ist es als ein zweifach ungesättigter Körper zu betrachten, denn es enthält eine dreifache Acetylenbindung (I) und ein ungesättigtes Bromatom (II), welches leicht in den dreiwerthigen Zustand übergehen kann. Je nach den darauf angewandten Reagentien findet eine Anlagerung derselben an I oder an II oder gleichzeitig an I und II statt; es gelang unter keiner Bedingung, mit diesem Körper eine sogenannte doppelte Umsetzungsreaction auszuführen oder eine Vereinigung mit einer tertiären Base zu einem tetraalkylirten Ammoniumbromid zu bewirken.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. 6,5 g Bromphenylacetylen werden langsam unter Umschütteln zu 50 g concentrirter, auf -10° abgekühlter Schwefelsäure hinzugesetzt; nach zehn Minuten langem Stehen wird auf Eis gegossen, mit Aether extrahirt, mit Soda gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Neben viel harzigem Rückstande werden 2,5 g eines unter 28 mm Druck bei $152-157^\circ$ siedenden, die Augen angreifenden Oeles erhalten, das beim Abkühlen sofort zu farblosen Blättchen erstarrt; Schmelzp. $52-54^\circ$. Der Körper erwies sich in allen Eigenschaften mit einem zum Vergleich dargestellten Präparat von Bromacetophenon⁷⁴⁾ völlig identisch. Hierdurch ist die Constitution des Bromphenylacetylens als $C_6H_5C\equiv CBr$ festgestellt.

Verhalten gegen Natrium. Bromphenylacetylen (5 g) wird von Natrium (1,2 g) in Form von Draht selbst bei längerem Stehen nicht angegriffen; setzt man aber 15 ccm absoluten Aether hinzu, so tritt unter denselben Erscheinungen wie beim Jodphenylacetylen energische Umsetzung ein. Das überschüssige

⁷⁴⁾ Hunnius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2007.

Natrium beseitigt man durch Alkohol, setzt Wasser zu u. s. w. So wurden 2,5 ccm Phenylacetylen, Siedep. 142—143°, gewonnen.

Verhalten gegen alkoholisches Kali bzw. Natriumäthylat. 20 g Bromphenylacetylen mit 13,1 g Aetzkali in 50 g Methylalkohol gelöst, werden unter Rückfluss 8 $\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 100—120° erhitzt. Man setzt nun Wasser zu und trennt die in Aether aufgenommenen Producte in saure und in neutrale Bestandtheile. So wurden nur 3 ccm neutrales Oel erhalten, die beim Destilliren 1 ccm Phenylacetylen und 2 ccm eines unter 20 mm Druck bei 116—130° siedenden Oeles lieferten.

Das Hauptproduct der Reaction ist Phenylelessigsäure; es wurden 7,9 g vom Siedep. 170° unter 34 mm Druck erhalten; farblose Blättchen, Schmelzp. 76°, von eigenthümlichem anhaftenden Geruch. Die Identität derselben mit Phenylelessigsäure wurde durch sorgfältige Vergleichung der freien Säure und der Salze von Silber, Blei und Calcium mit Kahlbaum'scher Phenylelessigsäure festgestellt.

Ein zweiter Versuch, wo 22,6 g Bromphenylacetylen, 15 g Aetzkali (zwei Moleküle) in 75 g Aethylalkohol aufgelöst, 11 Stunden lang auf 100—110° erhitzt wurden, ergab 5 g Phenylelessigsäure. Der neutrale Antheil, 11,7 g, enthält 1 ccm Phenylacetylen (Siedep. 142—144°) und 7 ccm Oel, das unter 20 mm Druck bei 126—130° siedet; die Analyse dieses Oeles ergab 10,6 pC. Brom. Durch längeres Digeriren mit überschüssigem alkoholischen Kali bei 110—120° wird es gänzlich in Phenylelessigsäure übergeführt.

Ganz analoge Resultate werden erhalten, wenn man Bromphenylacetylen mit alkoholischem Natriumäthylat auf 100° bis 110° erhitzt. Obwohl mehr als 100 g Material bei verschiedenen Versuchen angewandt wurden, gelang es niemals, das oben erwähnte bromhaltige, neutrale Zwischenproduct in reinem Zustande zu erhalten; die Endproducte der Umsetzung sind Phenylelessigsäure (Hauptproduct) und Phenylacetylen (wenig).

Berücksichtigt man nun die Thatsache, dass Chlorphenylacetylen bei der entsprechenden Behandlung zunächst das Zwischenproduct

liefert (siehe unten), so ist folgende Erklärung der Reaction die einzig mögliche.

I. Hauptvorgang. Anlagerung von Alkohol an die Acetylenbindung,

der so entstandene Phenylbromvinyläthyläther, welcher zweifellos in den neutralen Antheilen vorhanden ist, aber nicht isolirt werden konnte, wird dann in Phenylessigäther und schliesslich in Phenylessigsäure übergeführt.

II. Nebenvorgang. Bromphenylacetylen nimmt Alkohol auf unter Bildung von

welches spontan in Phenylacetylen, Bromwasserstoff und Aldehyd (aus BrOC_2H_5) zerfällt; beim Jodphenylacetylen (siehe oben) ist dies der einzig stattfindende Vorgang.

Bromphenylacetylendijodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CJ}=\text{CBrJ}$.

Man übergiesst 2,9 g Bromphenylacetylen mit einer ätherischen Lösung von 4,4 g Jod und lässt 24 Stunden lang stehen, darauf wird das noch vorhandene Jod durch verdünnte Natronlauge entfernt. Die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Substanz (4,27 g) wird aus Ligroin (Siedep. 40—60°) umkrystallisirt; schwere, citronengelbe, durchsichtige, quadratische Tafeln; Schmelzp. 65—66°.

0,2749 g gaben 0,2246 CO_2 und 0,0313 H_2O .

0,1878 g „ 0,1507 CO_2 „ 0,0229 H_2O .

0,2049 g „ 0,3081 $\text{AgBr} + 2\text{AgJ}$ (Kalkmethode).

	Berechnet für $C_8H_5BrJ_3$	Gefunden
C	22,07	22,28 21,88
H	1,15	1,26 1,35
BrJ	76,78	76,32 —

Verhalten von Bromphenylacetylen gegen verschiedene Reagentien.

a. Behandelt man 10 g Bromphenylacetylen mit 4 g Zinkstaub und Alkohol, so entsteht unter sehr heftiger Reaction 2,7 g Phenylacetylen, Siedep. 142—144°, 49 pC. der theoretisch möglichen Menge.

b. 2,6 g Bromphenylacetylen, mit wenig Alkohol verdünnt und mit 100 ccm ammoniakalischer Kupferlösung versetzt, geben nach längerem Stehen 1,4 g Kupferphenylacetylen.

c. Anilin wirkt in der Kälte nicht ein; beim Erhitzen auf 100° entsteht eine geringe Menge bromwasserstoffsäures Anilin und das Bromphenylacetylen wird grösstentheils polymerisirt.

d. 15 g Bromphenylacetylen und 26,4 g Malonsäureäther werden unter Kühlung mit einer alkoholischen Lösung von einem Molekül Natriumäthylat versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen⁷⁵⁾ auf 100° werden (durch fractionirte Destillation) 4 ccm Phenylacetylen, 8 ccm unveränderter Malonsäureäther (neben wenig $C_6H_5-C_2Br$) und 8,1 g Acetylentetracarbonsäureäther (Siedep. 195—200°, Schmelzp. 76°) erhalten. Es findet somit eine ganz analoge Reaction wie mit Jodphenylacetylen statt:

F. Ueber das Chlorphenylacetylen, $C_6H_5C\equiv C-Cl$.

Chlorphenylacetylen entsteht in kleiner Menge bei der Behandlung von Phenylacetylen oder Natrium- bzw. Silber-

⁷⁵⁾ Das Resultat ist dasselbe, wenn man in der Kälte stehen lässt.

phenylacetylen in absolut ätherischer Lösung mit einem Molekül Sulfurylchlorid. Die Umsetzung ist namentlich bei Anwendung der Salze sehr heftig; unter Entwicklung von Schwefeldioxyd entsteht Chlorwasserstoff oder Chlormetall. Die Ausbeute an Chlorphenylacetylen ist dagegen sehr gering, weil es sich grösstentheils polymerisirt.

Man erhält die Substanz am besten aus dem von Biltz⁷⁶⁾ aus ω -Chlorstyroidichlorid dargestellten Dichlorstyrol, welches nach den oben mitgetheilten Beobachtungen über das entsprechende Bromderivat wohl aus einem Gemisch von viel ω -Dichlorstyrol nebst wenig Phenylacetylendichlorid bestehen dürfte.

Biltz hat versucht, dieses Product in Chlorphenylacetylen überzuführen, aber ohne Erfolg; der Grund hierfür liegt in dem Umstande, dass Chlorphenylacetylen bei Gegenwart von Alkali leicht Alkohol anlagert.

Setzt man 30,5 g Dichlorstyrol zu einer Lösung von 10,5 g Aetzkali (ein Molekül) in der fünffachen Menge Alkohol und erwärmt eine Stunde lang auf 100°, so ist die Lösung nur noch ganz schwach alkalisch. Nach Zusatz von viel Wasser wird das Rohproduct in Aether aufgenommen, gut mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und bei vermindertem Druck fractionirt. Erhalten bei 17 mm Druck 15,5 g Oel vom Siedep. 79—89° (I) und 7,5 g Oel vom Siedep. 90—120° (II). Bei nochmaliger Destillation liefert Fraction I 10 g reines Chlorphenylacetylen, Siedep. 74° unter 14 mm Druck.

Bei einem zweiten Versuche, wo 64,8 g Dichlorstyrol, 22,3 g Aetzkali und 110 g Alkohol angewendet waren, wurde zwei Stunden lang auf 100° erhitzt und so 27 g Oel vom Siedepunkt 74—88° unter 14 mm Druck (I) und 22 g höher (88° bis 115°) siedendes Oel (II) erhalten. Die erste Fraction gab 17 g reines, unter 14 mm Druck bei 74° siedendes Chlorphenylacetylen. Angenehm, sehr stark süß riechendes Oel,

⁷⁶⁾ Diese Annalen **296**, 267—268.

welches bei höherer Temperatur leicht in ein harziges Polymeres übergeht.

0,1297 g gaben 0,3334 CO₂ und 0,0487 H₂O.

0,2934 g „ 0,3002 AgCl (nach Carius).

	Berechnet für C ₈ H ₅ Cl	Gefunden
C	70,33	70,10
H	3,66	4,17
Cl	26,01	25,32

Phenylchlorvinyläthyläther,

Das bei der Darstellung von Chlorphenylacetylen erhaltene höher siedende Product ist Phenylchlorvinyläthyläther, entstanden durch eine Anlagerung von Alkohol an die im Chlorphenylacetylen vorhandene Acetylenbindung.

Dasselbe entsteht in grosser Menge durch zweistündiges Erhitzen von reinem Chlorphenylacetylen mit einem Molekül alkoholischen Kalis bzw. Natriumäthylats. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, ein völlig reines Präparat darzustellen; es enthält eine geringe Menge Phenylessigäther. Angenehm riechendes Oel, das unter 19 mm Druck bei 129—130° siedet.

0,1365 g gaben 0,3237 CO₂ und 0,0775 H₂O.

0,3096 g „ 0,2050 AgCl (nach Carius).

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ ClO	Gefunden
C	65,75	64,67
H	6,03	6,30
Cl	19,45	16,38

Die Constitution des Oeles ergibt sich daraus, dass es durch alkoholisches Kali oder Natriumäthylat glatt in Phenylessigsäure übergeführt wird. Hierbei entstehen eine ganze Reihe von Zwischenproducten, deren Isolirung bei Anwendung von grösseren Substanzmengen sehr wohl möglich sein wird. Die folgenden Versuche zeigen, wie man hierzu weiter ver-

fahren muss. 13 g Chlorphenylacetylen, 15 g Aetzkali in Stücken und 20 g Alkohol wurden fünf Stunden lang auf 110° bis 130° erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden neben 4,2 g reiner Phenylelessigsäure, Schmelzp. 76°, 11,6 g neutrales, unter 12 mm Druck zwischen 130—150° siedendes Oel erhalten, dessen Hauptmenge zwischen 142—145° übergeht und reichlich Chlor enthält. Höchst wahrscheinlich ist dieses Oel das Chlorphenylacetylendialkoholat,

Das neutrale Oel, 11,6 g, wurde nochmals mit 10 g Aetzkali und 15 ccm Alkohol drei Stunden lang auf 110—130° erhitzt; jetzt wurden, neben 2,65 g Phenylelessigsäure, 4 g neutrales Oel vom Siedep. 129—131° unter 24 mm Druck erhalten; dasselbe enthält nach einer Analyse nur 3 pC. Chlor und besteht wohl hauptsächlich aus Phenylelessigäther, da es bei weiterem Erhitzen (zwei Stunden auf 130°) mit 4 g Aetzkali und 5 g Alkohol 2,5 g Phenylelessigsäure lieferte.

Im Ganzen gaben also 13 g Chlorphenylacetylen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali 9,35 g reine Phenylelessigsäure; es entsteht keine Spur von Phenylacetylen.

Die Versuche mit Chlorphenylacetylen (und auch diejenigen mit Bromphenylacetylen) beweisen sohin mit aller Schärfe, dass bei dessen Behandlung mit Natriumäthylat bzw. alkoholischem Kali keine doppelte Umsetzung stattfindet, dass vielmehr der Alkohol durch Anlagerung an die dreifache Acetylenbindung aufgenommen wird, *ohne dass das im Molekül vorhandene Chloratom mit in Reaction tritt*. Diese Versuche sind als eine sehr wichtige Bestätigung meiner früheren Versuche mit Chlor- und Bromcyan anzusehen⁷⁷⁾. Die Aehnlichkeit im chemischen Verhalten der Cyanhalogene, N: C-X [X = Cl, Br oder J], und der halogenirten Phenylacetylene, C₆H₅-C≡C-X, ist ganz auffallend.

⁷⁷⁾ Diese Annalen **287**, 314—321.

Alle bis jetzt bekannten Reactionen des Chlorcyans resp. des Chlorphenylacetylens sind auf eine Anlagerung von Reagentien an die in diesen beiden Körpern vorhandene dreifache Bindung zurückzuführen; das Chloratom vermag nicht in den dreiwertigen Zustand überzugehen.

Dagegen ist das Verhalten des Jodcyans bezw. des Jodphenylacetylens gegen die meisten Reagentien auf die Gegenwart eines sehr reactionsfähigen ungesättigten Jodatoms zurückzuführen; Jodcyan z. B. zeigt im Vergleich mit Brom- und Chlorcyan einen auffallenden Unterschied bei der Behandlung mit Aetzkalken; während letztere hiermit Cyanat liefern, giebt Jodcyan Kaliumjodat und Cyankalium. Dies beruht einfach darauf, dass in dem einen Falle eine Anlagerung von Wasser an die Cyangruppe, in dem anderen dagegen an das Jodatome eintritt.

Das Product

zerfällt durch Dissociation in HNC und JOH.

Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten des Bromcyans und des Bromphenylacetylens gegen Alkohol bezw. Malonsäureäther, Acetessigäther und analoge Körper bei Gegenwart von Natriumäthylat. Der Alkohol lagert sich grösstentheils an die dreifache Bindung

und

an, während der Malonsäureäther u. s. w. *vorzugsweise* an das vorhandene Bromatom

angelagert wird, woraus dann natürlich Blausäure bezw. Phenylacetylen und Acetylentetracarbonsäureäther⁷⁸⁾ durch Dissociation gebildet werden.

Verhalten von Chlorphenylacetylen gegen Natriummalonsäureäther; Synthese von Naphtalinderivaten.

Chlorphenylacetylen (analog dem Chloreyan und im Gegensatz zu Brom- und Jodcyan)⁷⁸⁾ verhält sich gegen Natriummalonsäureäther ganz anders wie Brom- und Jodphenylacetylen, was darauf zurückzuführen ist, dass in dem einem Falle — mit Chlorphenylacetylen — eine Anlagerung von Malonsäureäther an die Acetylenbindung, in den beiden anderen dagegen an das mehr reactionsfähige Halogenatom eintritt.

Behandelt man Chlorphenylacetylen (ein Molekül) und Malonsäureäther (zwei Moleküle) mit einer alkoholischen Lösung von ein oder zwei Molekülen Natriumäthylat, so tritt in der Kälte Umsetzung ein. Zur Vollendung der Reaction wird zwei Stunden lang auf 100° erhitzt und darauf mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei vermindertem Druck destillirt.

Bei Anwendung von 5 g Chlorphenylacetylen und einem Molekül Natriumäthylat wurden 3,5 g unter 15 mm Druck bei 80—90° siedendes Oel (grösstentheils Malonsäureäther, es ist keine Spur Phenylacetylen vorhanden) erhalten, während ein neutrales Oel im Destillirkolben zurückbleibt; dasselbe geht bei weiterem Erhitzen auf 230° unter vermindertem Druck unter Alkoholverlust in eine phenolartige Substanz über, die beim Erkalten fest wird (5,3 g Rohproduct). Sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroin von einem rothen Harz befreit und schliesslich durch Lösen in heissem Methyl- oder Aethylalkohol beim Abkühlen in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 88—89° erhalten.

0,1520 g gaben 0,3588 CO₂ und 0,0845 H₂O.

0,1705 g „ 0,3994 CO₂ „ 0,0929 H₂O.

0,2069 g „ 0,4845 CO₂ „ 0,1096 H₂O.

⁷⁸⁾ Vergl. diese Annalen **298**, 259—260.

G. Versuche in der Acetylenreihe.

a. Verhalten von Perbromäthylen gegen Reagentien.

Erhitzt man 5 g Perbromäthylen in einer Kohlensäureatmosphäre mit 5 g aus Kupferoxyd dargestelltem Kupferpulver, so tritt bei 300° auf einmal eine sehr heftige Reaction ein; das Kupfer geräth ins Glühen, aber es wird keine Spur eines flüchtigen oder spontan entzündlichen Körpers gebildet und im Rückstande findet man neben Bromkupfer viel Kohle. Mit molekularem Silber giebt das Perbromäthylen bei 200° Kohle und Bromsilber aber ebenfalls keine Spur einer flüchtigen Substanz; ebenso verhält es sich gegen Zinkstaub bei 200—220°. Hieraus ist zu schliessen, dass C_2Br_2 leichter in C_2 und Brom, als C_2Br_4 in C_2Br_2 und Brom dissociirt.

Mit Zinkstaub und Alkohol dagegen reagirt Perbromäthylen schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei Ausschluss der Luft durch Kohlensäure bilden sich Acetylen und Bromacetylen, aber keine Spur Dibromacetylen, welches vermuthlich etwa bei 80—90° sieden müsste. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass sich Spuren von Dibromacetylen, $\text{CBr}_2=\text{C}$, bilden⁸⁰⁾, wenn man in Wasser suspendirtes Acetylen Silber durch Brom zersetzt; man bemerkt hierbei am Anfange einen weissen Nebel und einen eigenthümlichen Geruch, die jedoch bald verschwinden. Ein Versuch, diesen Körper durch Erhitzen von tribromacrylsaurem Silber, $\text{CBr}_2=\text{CBr-COOAg}$, darzustellen, ergab ebenfalls ein negatives Resultat.

⁸⁰⁾ Diese Annalen **298**, 333.

Oxydation von Perbromäthylen zu Tribromessigsäure.

Das unsymmetrische Dibromäthylen, $\text{CBr}_2=\text{CH}_2$, nimmt bekanntlich Sauerstoff unter Bildung von Bromacetyl bromid, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{COBr}$, auf; hierbei entsteht zunächst durch Dissociation Acetyliden⁸¹⁾. In ganz analoger Weise verhalten sich Chlorbromäthylen,

und Tribromäthylen. Perchloräthylen wird durch Schwefelsäureanhydrid bei 150° in Trichloracetylchlorid⁸²⁾ übergeführt,

Herr Neher hat im hiesigen Laboratorium gefunden⁸³⁾, dass Trichlorvinyläther, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClOC}_2\text{H}_5$, durch Sauerstoff in $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ übergeht. Die glatte Ueberführung von Perbromäthylen in Tribromessigsäure ist deshalb durchaus zu erwarten. 10 g Substanz werden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, und dann sofort in viel Wasser gegossen. Durch Extrahiren mit Aether u. s. w. werden 6,4 g Tribromessigsäure erhalten. Diese wird am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt; man erhält so wasserhelle Krystalle, die beim Abfiltriren sofort unter Verlust von Krystallbenzol in ein weisses Pulver vom Schmelzp. 131° zerfallen. Aus Ligroin oder Chloroform scheidet sich die Säure in durchsichtigen, messbaren Tafeln ab.

0,5052 g gaben 0,1486 CO_2 und 0,0180 H_2O .

0,2018 g „ 0,3820 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{Br}_3\text{HO}_2$	
C	8,08	8,02
H	0,34	0,39
Br	80,80	80,55

⁸¹⁾ Diese Annalen **298**, 365; vergl. Demole, Bull. soc. chim. **34**, 201.

⁸²⁾ Prudhomme, Zeitschr. f. Chem. 1870, 380.

⁸³⁾ Vergl. Henry, Chem. Centralbl. 1899, I, 587; Swartz, Chem. Centralbl. 1899, I, 588.

b. Verhalten von Dibromäthylen.

Man sollte erwarten, dass bei der Behandlung von $\text{Br}_2\text{C}=\text{CH}_2$ mit alkoholischem Kali (einem Molekül) sich Bromacetylen, $\text{BrC}=\text{CH}$, bilden würde; dies ist aber nicht der Fall, wie ein mit 21,5 g sorgfältig ausgeführter Versuch zeigte, es entsteht nur das bekannte Bromacetylid (3 g). Versuche, aus $\text{Br}_2\text{C}=\text{CH}_2$ durch Metalle, wie molekulares Silber, Kupfer, das Halogen zu entziehen, um so Acetylid zu isoliren, waren ohne Erfolg.

c. Versuche mit Jodpropionsäure.

Die von Baeyer aus Jodpropionsäureäther durch Verseifung erhaltene Jodpropionsäure⁸⁴⁾ wird am besten aus Dijodacrylsäure⁸⁵⁾ dargestellt, indem man diese mit der berechneten Menge zehnpromcentiger Natronlauge eine Stunde lang bei 60° erhitzt. Hierbei tritt eine geringe Menge von Dijodacetyliden und von Perjodäthylen auf, die Ausbeute an Jodpropionsäure ist aber wenigstens 80 pC. der theoretisch möglichen. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin gereinigt und nach Eigenschaften, Schmelzp. 142° u. s. w. mit einem nach Baeyer's Methode dargestellten Präparate identisch gefunden.

Die frappanteste Eigenschaft dieser Säure ist die Leichtigkeit, mit welcher sie und ihre Salze in Dijodacetyliden und Acetylen zerfallen. Beim Umkrystallisiren der Säure oder beim Erhitzen derselben bis zum Schmelzpunkt tritt der schauerhafte Geruch des Dijodacetylidens unverkennbar auf; dasselbe ist der Fall beim Erhitzen der Salze in wässriger Lösung auf 60—90°. Das Silbersalz, welches bei Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Lösung der *freien* Säure oder eines Salzes ausfällt, zersetzt sich *bei gewöhnlicher Temperatur* spontan in Dijodacetyliden, Acetylsilber und Kohlendioxyd. Eine Lösung von 2 g Jodpropionsäure in 40 g Wasser wird in einem Destil-

⁸⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2274.

⁸⁵⁾ Homolka und Stolz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2284.

lirkolben mit 1,73 g Silbernitrat, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, versetzt; sofort tritt Kohlendioxyd auf (in gewöhnlicher Weise nachgewiesen); bei gelindem Erhitzen sublimirt an die Glaswände Dijodacetyliden in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 81°. Der Niederschlag im Kolben wird abfiltrirt und durch Waschen mit Alkohol von Spuren Dijodacetylidens bzw. Perjodäthylens befreit; er enthält nur ganz wenig Jodsilber und ist in trockenem Zustande ausserordentlich explosiv; mit Cyankalium entwickelt er süß riechendes Acetylen, mithin liegt Acetylsilber vor. Hiernach ist die Angabe von Homolka und Stolz, das Silbersalz zersetze sich bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Jodsilber, ganz unrichtig.

Eine Wiederholung des Versuches von Baeyer ergab Folgendes: Erhitzt man in einem Destillirkolben, welcher mit einer gut gekühlten Vorlage und mit einem Schiff'schen Apparate verbunden ist, in einer Kohlensäure-Atmosphäre eine concentrirte wässrige Lösung von jodpropionsaurem Baryum (aus 2 g Jodpropionsäure), so tritt Dijodacetyliden als charakteristisches Sublimat auf, Schmelzp. 81°, während etwas Perjodäthylene, Schmelzp. 188°, zurückbleibt. Gleichzeitig hatten sich 10 ccm reines Acetylen gas gebildet. Jodpropionsäure und ihre Salze zersetzen sich somit nach folgender Gleichung:

Nach den Versuchen von Hill⁸⁶⁾ und Wallach⁸⁷⁾ zersetzt sich das Silbersalz der Chlor- resp. der Brompropionsäure, $\text{X}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOAg}$, ebenfalls spontan⁸⁸⁾; die Zersetzungsproducte sind aber hier Kohlendioxyd und das Silbersalz von Chlor- resp. Bromacetyliden, C_2XAg .

⁸⁶⁾ Amer. chem. Journ. **3**, 121.

⁸⁷⁾ Diese Annalen **203**, 93.

⁸⁸⁾ Das Silbersalz der Acetylendicarbonsäure zersetzt sich ebenfalls nach Lossen, diese Annalen **272**, 139, spontan in 2CO_2 und C_2Ag_2 . Dasselbe gilt, wie ich gefunden habe, für Silberpropiolat; es entsteht CO_2 und Acetylsilber.

Das Verhalten des jodpropionsäuren Silbers ist also im Vergleich hiermit ein durchaus verschiedenes. Wenn sich bei seinem Zerfall zunächst CO_2 und C_2AgJ bildet, so müssen darauf $2\text{C}_2\text{AgJ}$ weiter in C_2Ag_2 und C_2J_2 übergeführt werden. Das Verhalten des von Paterno und Peratoner entdeckten⁸⁹⁾, nicht giftigen Jodacetylen, $\text{JC}\equiv\text{CH}$, gegen ammoniakalische Silberlösung muss hierüber Auskunft geben; bis jetzt ist es mir aber nicht gelungen, eine ergiebige Darstellungsmethode für diese Substanz auszuarbeiten; möglicherweise wird es sich aus dem letzthin von Keiser entdeckten⁹⁰⁾ flüssigen Dijodäthylen gewinnen lassen, dem wahrscheinlich die Raumformel

zukommt.

Auch die Angaben von Homolka und Stolz über das Verhalten der Jodpropionsäure in wässriger Lösung gegen Brom sind zum Theil nicht richtig. Es soll sich hierbei unter Entwicklung von Kohlensäure Joddibromäthylen vom Schmelzpunkt 66° bilden. Eine genaue Untersuchung der Reaction bei Anwendung von mehr als 10 g Säure ergab Folgendes: 1) Es treten hierbei nur 15 pC. der theoretisch möglichen Menge Kohlendioxyd auf; 2) es entstehen sowohl saure wie auch neutrale Producte: die sauren Producte sind Jodpropionsäuredibromid neben viel Tribromacrylsäure (im Ganzen 1,7 g aus 2 g Jodpropionsäure). Das neutrale Product, 1,8 g aus 4 g Jodpropionsäure, besteht höchst wahrscheinlich aus einem Gemisch von Tribromjodäthylen, $\text{CBr}_2=\text{CJBr}$ (Hauptproduct), Dibromdijod- und Tetrabromäthylen. Obwohl das Rohproduct, wie Homolka und Stolz angeben, bei 66° schmilzt, gelingt es leicht, durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Sprit die Gegenwart von drei Substanzen nachzuweisen, deren vollständige

⁸⁹⁾ Gazz. chim. ital. **19**, 584.

⁹⁰⁾ Americ. chem. Journ. **21**, 261.

Trennung aber nur bei Anwendung von sehr viel Material zu erreichen wäre. Das Hauptproduct, welches bei 70° schmilzt, verhält sich aber vollkommen ähnlich dem Tribromjodäthylen, welches ich früher als Nebenproduct bei der Darstellung von Dijodacetylidendibromid erhalten habe⁹¹⁾.

Bei der Wiederholung des Versuches von Homolka und Stolz wurde ferner bemerkt, dass bei Zusatz der Bromlösung zu der wässrigen Jodpropionsäure am Anfange ein weisser Nebel und ein eigenthümlicher Geruch auftritt, ganz ähnlich wie bei Zusatz von Brom zu in Wasser suspendirtem Acetylsilber (siehe oben).

Weitere Versuche über Bromacetyliden und Dijodacetyliden, die ich in meiner letzten Abhandlung zu unternehmen versprach, sind bis jetzt nicht ausgeführt worden. Ich betrachte ihre Constitution durch die früheren Versuche als festgestellt, und die Eigenschaften der *wirklichen halogensubstituirten Acetylene*, die in dieser Abhandlung beschrieben werden, bestätigen durchaus den früher gewonnenen Standpunkt.

Bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. M. Ikuta in ganz hingebender und absolut zuverlässiger Weise unterstützt worden, wofür ich ihm auch hier meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

⁹¹⁾ Diese Annalen **298**, 354.