von Brom in Eisessig wird durch eine essigsäure Lösung des Pyronons sofort entfärbt; eine wäßrige Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine ganz schwache violett braune Färbung, die nach kurzer Zeit in hellgelbbraun umschlägt. Phenylhydrazin wirkt unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht ein; ebenso ist das Pyronon beständig gegen Fehlingsche Lösung.

Endlich sei erwähnt, daß die Umsetzung zwischen Propionylchlorid und Tripropylamin insofern nahezu quantitativ ist, als fast die berechnete Menge Tripropylamin-hydrochlorid erhalten wurde: 233 g Base und 150 g Propionylchlorid lieferten 290 g trockenes und farbloses Hydrochlorid¹⁾ vom Schmp. 135° (Theorie: 59 g HCl, entsprechend 292 g Tripropylaminhydrochlorid). Trotzdem ist die Ausbeute an festem Kondensationsprodukt nur minimal; es wurden nur 5 g erhalten. Die Hauptmenge besteht aus einem dicken, gelben Öl, aus dem sich bisher ein einheitlicher Stoff nicht gewinnen ließ, und aus Propionsäure bezw. Propionsäureanhydrid. Diäthylketon, das aus der Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Propionylchlorid resultiert²⁾, konnte unter den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Tübingen, im Juni 1908.

391. James Frederick Spencer: Vorlesungsversuche zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 16. Juni 1908.)

In einer Untersuchung über die Einwirkung von Magnesium auf Alkylhaloide ist schon gezeigt worden (Journ. Chem. Soc. 1908, 68), daß man Kohlenwasserstoffe leicht darstellen kann, auch ohne Anwendung eines Katalysators, z. B. des Äthers, wie man ihn in dem Grignardschen Verfahren zu benutzen pflegt.

Die im Nachstehenden beschriebenen drei Versuche würden sich gut zu Vorlesungszwecken eignen. Im allgemeinen nimmt man irgend ein Alkyl- oder Arylhaloid, dem man etwas trocknes Magnesium zusetzt. Wird diese Mischung erhitzt, so tritt eine heftige Reaktion ein, die durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

¹⁾ Etwas Hydrochlorid geht stets dadurch verloren, daß es schon bei geringer Temperaturerhöhung dissociiert.

²⁾ Hamonet, Bull. soc. chim. 50, 356 [1888]; vergl. auch Wedekind, Ann. d. Chem. 323, 254.

Kühlt man nun die Reaktionsprodukte ab und setzt Wasser dazu, so entsteht unter großer Wärmeentwicklung der betreffende Kohlenwasserstoff nach der Gleichung

Zu Vorlesungszwecken sind die Substanzen Isoamyljodid, α -Bromnaphthalin und Jodbenzol gut verwendbar.

I. Darstellung von Pentan oder von Isopentan.

2—3 g Amyljodid oder Isoamyljodid werden unter Zusatz der theoretischen Menge (0.3—0.35 g) trocknen Magnesiums in einem 50-ccm-Kolben erhitzt, bis nach ca. $\frac{1}{2}$ Minute eine Reaktion eintritt, welche dann ohne weitere Wärmezuführung zu Ende geht. Setzt man nach der Abkühlung tropfenweise Wasser dazu, so entsteht das Pentan, welches, durch die entwickelte Wärme zum Sieden gebracht, bei seinem Entweichen am Kolbenhals verbrannt werden kann.

II. Darstellung des Benzols.

Eine Mischung von 2—3 g Jodbenzol mit der theoretischen Menge (0.3 g) trocknen Magnesiums verlangt bei gleicher Behandlung, wie im ersten Versuch beschrieben, eine Erhitzung von ca. 2—3 Minuten Dauer, bis die erste Reaktion eintritt, die dann ebenfalls selbständig zu Ende geht. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser nach erfolgter Abkühlung zersetzt sich diese intermediäre Verbindung in Benzol, Magnesiumjodid und Magnesiumhydroxyd. Das Benzol wird durch die entwickelte Wärme zum Verdampfen gebracht und kann nun entweder am Kolbenhals verbrannt oder durch einen Kühler kondensiert werden.

III. Darstellung von Naphthalin.

Die theoretische Menge trocknen Magnesiums (0.6—0.7 g) wird mit 5 g α -Bromnaphthalin vermischt und in einem kleinen Kolben vorsichtig erhitzt, bis das erste Zeichen der Reaktion wahrnehmbar wird, welche dann ohne weitere Zuführung von Wärme mit großer Heftigkeit fortschreitet. Wenn man zu dieser bräunlichen Doppelverbindung in abgekühltem Zustande Wasser zugibt, es entsteht unter erneuter Wärmeentwicklung Naphthalin, welches durch seinen Geruch leicht zu erkennen ist. Durch Destillation mit Wasserdampf läßt sich das Naphthalin in fast theoretischen Quantitäten gewinnen.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher sich die Halogene aus den aromatischen Substitutionsverbindungen bei diesem Verfahren absondern lassen, unter Wiedergewinnung von Kohlenwasserstoffen.

Bedford College, London.