sie beginnt bei 100° und endigt ungefähr bei 120° bei dem Bromvaleryl. Wenn die Entwicklung des Bromwasserstoffs beendigt ist, so destillirt man, was ohne Nachtheil bei Gegenwart von phosphoriger Säure geschehen kann. Die rückständige phosphorige Säure ist bei den zwei ersten Bromüren vollkommen weiss, sie zersetzt sich theilweise und färbt sich gelb bei dem Bromvaleryl, das erst bei 143° siedet.

LXXVI.

Ueber das Jodpropylen.

Von

Berthelot und S. de Luca.

(*Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 5.) pag. 233.*)

In einer frühern Abhandlung*) haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin eine neue Verbindung, das Jodpropylen, C_3H_5J , entsteht, eine Substanz, welche durch ihre kräftigen chemischen Wirkungen ausgezeichnet ist. Es giebt leicht sein Jod an verschiedene Körper ab und ähnelt darin den jodwasserstoffsäuren Aethern, welche den gewöhnlichen Alkoholen correspondiren.

Neuere Untersuchungen führten uns zu weiteren interessanten Thatsachen, welche sich in folgende 3 Sätze zusammenfassen lassen.

1) Jodpropylen giebt durch doppelte Zersetzung mit Silbersalzen Jodsilber und gepaarte, den Aethern analoge Verbindungen. Zinin erhielt neuerlich Körper gleicher Art**). —

*) Dies. Journ. LXIV, p. 193.

**) Ebend. LXIV, p. 504.

2) Jodpropylen giebt durch Quecksilberoxyd zersetzt eine dem gewöhnlichen Aether analoge Sauerstoffverbindung. Wird Jodpropylen durch eine Lösung von Kali in Alkohol, Amylalkohol, Glycerin zersetzt, so entstehen gemischte Aether, welche denen von Williamson entsprechen.

3) Wird Jodpropylen durch Natrium zersetzt, so verliert es sein Jod und bildet einen dem Aethyl analogen Kohlenwasserstoff, das Allyl, welches Wertheim und Will im Knoblauch- und Senföl annehmen.

I. Wirkung der Silbersalze. Ein Aeq. Jodpropylen und ein Aeq. trocknes buttersaures Silberoxyd gaben eine bei 145° siedende Flüssigkeit, vom Geruche des buttersauren Aethyloxyds. Es ist diese der Allylbuttersäure-Aether.

Jodpropylen und benzoësaures Silber geben Jodsilber und eine neutrale Verbindung, welche schwerer als Wasser, löslich in Aether ist und bei 230° siedet. Sie ist der schon von Zinin beschriebene benzoësaure Allyläther*). Kali zersetzt diesen Aether bei 100° langsam in Benzoësäure und eine flüchtige Flüssigkeit, welche entzündbar ist und sich mit Wasser mischt.

Mit weinsaurem Silberoxyd bildet das Jodpropylen den Allylweinsäure-Aether, welcher in Aether löslich ist.

Wir erinnern hier daran, dass das Jodpropylen bei seiner Zersetzung durch Schwefelcyankalium den Allylsulfocyanwasserstoff-Aether giebt, der identisch mit dem ätherischen Senföl ist.

II. Wirkung des Quecksilberoxyds und der Alkalien. Wird Jodpropylen bei 100° mit Quecksilberoxyd behandelt, so geht dasselbe in eine zwischen 85 und 88° siedende Flüssigkeit über, welche einen ätherischen, durchdringenden, dem Meerrettig ähnlichen Geruch besitzt. Diese Flüssigkeit scheint Allyläther zu sein.

Alkoholische Kalilösung zersetzt das Jodpropylen bei 100° und bildet den Allyläthyl-Aether, eine bei 62,5° siedende Flüssigkeit.

*) Dies. Journ. LXV, 269.

Kali, Amylalkohol und Jodpropylen geben den Allyl-amy-Aether, welcher ungefähr bei 120° siedet.

Eine Mischung von Kali, Glycerin und Jodpropylen giebt eine Flüssigkeit vom giftigem, unangenehmen Geruch, welche löslich in Aether ist und bei 232° siedet. Die Analyse dieser Flüssigkeit führte zu der Formel:

Die Formeln dieser durch doppelte Zersetzung des Jodpropylens erhaltenen Verbindungen können aus der Art der Zersetzung erschlossen werden. Die Analysen der Zersetzungsprodukte stimmen nicht genau mit diesen Formeln überein, da die Allylverbindungen äusserst schwierig rein darzustellen sind. Die Entstehung dieser Allylverbindungen ist unserer Ansicht nach nicht durch das Spiel der Wirkung zweier directen Affinitäten bedingt, sondern hauptsächlich durch die Entstehung des sehr beständigen Jodsilbers, das die andern Elemente sich so zu verbinden veranlasst. Diese Unbeständigkeit der Allylverbindungen unter den Umständen, bei welchen sie sich bilden, kann leicht durch folgenden Versuch dargethan werden.

Lässt man in verschlossenen Röhren zwischen 200 und 250° Buttersäure, Benzoësäure oder Stearinsäure auf Allyläther einwirken, ein Verfahren, das der eine von uns zur directen Darstellung der Aether aus den verschiedenen Alkoholen anwendete, so bemerkt man, dass sich hierbei eine grosse Menge entzündliches Gas entwickelt, sich eine schwarze humusähnliche Substanz und eine kleine Menge des neutralen Buttersäureäthers bildet. Aus den gewöhnlichen Alkoholen erhält man auf diese Weise die Aether direct und absolut rein.

III. Wirkung des Natriums. Die Wirkung des Natriums auf das Jodpropylen ist die einfachste und reinste. Es entsteht dadurch Jodnatrium und der Kohlenwasserstoff, Allyl, C_6H_5 :

Das Allyl ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlich ätherischem und durchdringendem Geruch, ähnlich dem von Meerrettig. Es brennt mit sehr leuchtender Flamme, siedet bei 59° und hat bei 14° ein spec. Gewicht von 0,684. Seine Dampfdichte wurde bei 100° bestimmt gleich 2,92 gefunden. Die Formel C_3H_3 repräsentirt also eben so 2 Vol. Dampf (berechnete Dichte = 2,89), wie die des Aethyls, Methyls etc.

Das Allyl mischt sich mit Schwefelsäure unter Wärme-Entwicklung, vermeidet man diese, so erscheint das Gemisch kaum gefärbt; nach einigen Stunden scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine grosse Menge von modificirtem Kohlenwasserstoff aus.

Chlorwasserstoffgas wird vom Allyl nicht absorbirt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine neutrale flüssige Verbindung, welche sich in Aether löst.

Die Wirkung der Halogene ist vor Allem bemerkenswerth.

Das Allyl bildet mit Chlor unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine Verbindung, welche schwerer als Wasser ist.

Mit Brom vermennt sich das Allyl unter Wärmeentwicklung. Unterbricht man die Einwirkung, wenn sich etwas Bromwasserstoffsäure zu entwickeln beginnt und die Flüssigkeit durch etwas überschüssiges Brom gefärbt ist, so erhält man, nach dem Behandeln mit Kali, Bromallyl, $C_3H_3Br_2$. Dieser Körper ist krystallisirt, leicht löslich in Aether, ohne Zersetzung flüchtig und schmilzt bei 37° .

Allyljodür, $C_3H_3J_2$, erhält man durch Lösen von 6—7 Th. Jod in 1 Th. schwach erwärmtem Allyl. Die Mischung wird zuerst flüssig, nach 2—3 Minuten aber fest. Man reibt die Masse mit Kalilauge und lässt aus kochendem Aether krystallisiren.

Beim Kochen dieser Verbindung mit alkoholischer Kalilösung wird dieselbe zersetzt unter Bildung eines dem Allyl ähnlich riechenden Körpers; mit wässriger Kalilösung wird sie nur sehr wenig zersetzt, dabei treten Spuren von entzündbarem Gas auf. Mit rauchender Chlorwasserstoff-

säure und Quecksilber erhitzt entwickelt die Verbindung nur wenig Gas und wird kaum angegriffen.

Das Allyljodür, $C_6H_5J_2$, differirt nur durch ein Aeq. Jod vom Jodpropylen C_6H_5J , dennoch konnten wir nicht die eine Verbindung in die andere umwandeln.

1) mischt man z. B. 1 Aeq. Allyl mit 3 Th. Jod (1 Aeq.), so bildet sich ebenfalls nur das krystallisirte Jodür $C_6H_5J_2$, während die Flüssigkeit den Allylgeruch behält. Mit Quecksilber und rauchender Salzsäure entwickelt dieses Gemenge kein Gas, sondern nur das überschüssig darin enthaltene Allyl.

2) Das Jodpropylen löst in der Wärme viel Jod auf, aber es kann durch Kali alles aufgelöste Jod wieder entfernt werden und unverändertes Jodpropylen C_6H_5J bleibt zurück. Andererseits findet sich das Jodpropylen bei seiner Darstellung neben 1 Aeq. reinem Jod vor, mit dem es sich nicht verbindet.

Rauchende Salzsäure und Quecksilber verwandeln Jodpropylen in Propylen, während sie das Allyljodür nicht angreifen.

Letzterer Körper giebt bei der Destillation Jod und eine neutrale Flüssigkeit, welche von Salzsäure und Quecksilber nicht in Propylen verwandelt wird.

Alle diese Thatfachen sprechen dafür, dass das Jodallyl $C_6H_5J_2$ nicht als das höhere Jodür des Jodpropylens C_6H_5J anzusehen ist, sondern dass beide 2 bestimmten Molekularzuständen entsprechen.

Der durch Natrium frei gemachte Köhlenwasserstoff aus dem Jodpropylen reagirt auf dieses nicht wie ein wirkliches Radikal auf seine Jodverbindung, denn die analytischen Resultate stimmen nicht mit denen der Synthese.

Dagegen zeigt das Allyl diese Beziehungen zum Bromallyl, denn aus letzterem kann durch Natrium das Allyl mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten werden. Der Kohlenwasserstoff in der Bromverbindung hat daher dieselbe Molekularconstitution, wie das Allyl selbst.