Brom wirkt lebhaft auf dasselbe ein und giebt bromirtes Xylen, C_8H_9Br , welches unter geringer Zersetzung bei 212° siedet.

Rauchende Salpetersäure giebt damit 3 nitrirte Producte. Das Mononitroxylon ist flüssig und nicht ohne Zersetzung flüchtig; das Dinitroxylon schmilzt bei 93° , das Trinitroxylon bei 175° , und beide werden leicht krystallisirt erhalten. Aus dem Trinitroxylon entstehen zwei Verbindungen: $C_8H_7(N\Theta_2)_2(NH_2)$ und $C_8H_7(N\Theta_2)(NH_2)_2$; die letztere krystallisirt in prachtvollen rothen Nadeln.

XXVI.

Ueber das Valylen, einen neuen Kohlenwasserstoff.

Von

E. Reboul.

(Compt. rend. t. 60, p. 803.)

Das rohe Bromür des Valerylens (ein Gemisch von Di- und Tetrabromür) wird von alkoholischer Kalilösung lebhaft angegriffen und giebt damit eine ziemlich grosse Anzahl von Producten. Destillirt man dieselben aus dem Zersetzungsgefäß im Oelbade bis zur Trockne ab, so scheidet Wasser aus dem Destillat ein schweres Oel aus, welches durch fractionirte Destillation in folgende Producte getrennt werden kann:

1) In eine gegen $170 - 175^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, die fast ganz aus Valerylendibromür, $C_{10}H_8Br_2$, besteht, das gemengt ist mit einer kleinen Menge eines Körpers, $C_{10}H_8Br(C_4H_5O_2)$, welcher durch Substitution von Oxäthyl an Stelle eines Atoms Brom entsteht. Es ist das am reichlichsten auftretende Product.

2) In eine bei $125 - 130^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, die sich theilweise verändert und bromirtes Valerylen, $C_{10}H_7Br$, ist.

3) In eine kleine Menge einer leicht beweglichen bei $40 - 50^{\circ}$ übergehenden Flüssigkeit. Diess ist der neue Koh-

lenwasserstoff *Valylen*, $C_{10}H_6$, gemischt mit einer gewissen Menge *Valerylen*.

Die ziemlich complexe Reaction kann daher so erklärt werden: Das *Valerylentetrabromür**), $C_{10}H_8Br_4$, verliert durch das Kali Br_2 und wird zu *Dibromür*. Dieses wird dann im weiteren Verlauf auf drei verschiedene Arten zersetzt. Das alkoholische Kali entzieht ihm die Hälfte oder die ganze Menge seines Broms in Form von Bromwasserstoffsäure und wandelt es in bromirtes *Valerylen* und in *Valylen* um:

Während es durch einfachen Verlust von Br_2 in *Valerylen* übergeht:

Endlich treten auch die Elemente des Alkohols mit in die Reaction ein, indem 1 oder 2 At. Brom durch das Residuum $C_4H_5O_2$ ersetzt werden. Ich werde später auf die dadurch entstehenden Producte zurückkommen.

Bromirtes Valerylen, $C_{10}H_7Br$, ist die bei $125-130^\circ$ siedende Flüssigkeit. Es zersetzt sich theilweise bei der Destillation und verändert sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, indem es gelb wird. Wird es vorsichtig mit Brom in einer Kältemischung behandelt, so wandelt es sich in ein Gemenge von Di- und Tetrabromür um.

Mit alkoholischem Kupferchlorür geschüttelt wird es augenblicklich zu einem dunkelgelben festen Körper:

Die Verbindung $C_{10}H_5Cu_2$ hält veränderliche Mengen von Kupferoxydul und Kupferbromür zurück.

Die Reaction ist also ganz verschieden von der beim bromirten Acetylen beobachteten; während dieses Kupferacetylür C_4HCu_2 giebt, liefert das homologe bromirte *Valerylen* nicht die Kupferverbindung des *Valerylens*, sondern die des *Valylens*, welches sich durch ein minus von 2H von dem *Valerylen* unterscheidet.

*) Reines Tetrabromür giebt dieselben Producte wie das rohe Bromür.

Kupfervalylür und Valylen. Dieselbe gelbe Verbindung entsteht auch durch directe Wirkung von ammoniakalischem Kupferchlorür auf unreines Valylen wie man es als flüchtiges Product bei Einwirkung von Kali auf Valerylenbromür erhält (siehe 3). Auch das alkoholische Wasser, welches das rohe Product bedeckt und wegen seines Alkoholgehaltes eine gewisse Menge Valylen und besonders bromirtes Valerylen gelöst enthält, giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben voluminösen Niederschlag.

Dieser gelbe Körper, in seiner Farbe ähnlich dem Dreifach-Schwefelarsenik, wird rasch durch Decantation mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, bis die Waschwasser fast farblos sind, dann mit ein wenig Alkohol behandelt und endlich getrocknet. Er nähert sich dann hinsichtlich seiner Eigenschaften und seiner Zusammensetzung seinen Analogen aus der höheren Reihe, d. h. den Kupferderivaten des Acetylen und Allylen. Beim Erhitzen zersetzt er sich rasch unter Bildung eines reichlichen kohligen Rückstandes; Brom zersetzt ihn unter Flammenerscheinung und rauchende Salpetersäure unter Entzündung. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}H_5Cu_2$ ausgedrückt; er ist aber mit verschiedenen Mengen von Kupferoxydul und Kupferbromür oder -chlorür verbunden, je nachdem man ihn aus bromirtem Valerylen oder aus Valylen und ammoniakalischer Kupferlösung darstellt. So gab die Analyse eines dieser Producte Zahlen, welche ziemlich mit der Formel übereinstimmen: $C_{10}H_5Cu_2 + (\frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{4}Cu_2Br)$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	30,3	30,0
H	2,8	2,5
Cu	54,0	55,5
Br	10,3	10,0
O	2,6	2,0
	100,0	100,0

Ammoniakalisches salpetersaures Silber lieferte eine weisse Verbindung, ähnlich der Kupferverbindung und sich wie diese in der Wärme und gegen Brom verhaltend.

Die Eigenschaft, 1 At. Wasserstoff gegen Cu_2 oder Ag auszutauschen, charakterisirt daher die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}$ nicht, weil einerseits das Valerylen, ein Glied dieser Reihe, diese Eigenschaft nicht besitzt, während

sie andererseits das Valylen, welches der niedrigeren Reihe $C_{2n}H_{2n-4}$ angehört, zeigt.

Bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss giebt das Kupfervalylür den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_6$. Die Zersetzung wird in einem kleinen Ballon, der in siedendem Wasser steht, vorgenommen und der flüchtige Kohlenwasserstoff in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen, bis ein wenig Wasser mit überzugehen beginnt. Es bleibt alsdann im Ballon eine halbflüssige Masse. Erhitzt man diese während einiger Augenblicke zum Kochen, so geht mit Wasser eine chlorirte Flüssigkeit über, welche schwerer als Wasser und wahrscheinlich ein Gemenge von Valylenhydrochloraten ist; im Ballon bleibt alsdann eine harzige in Aether lösliche Substanz.

Das zuerst erhaltene Valylen ist ein leichter, beweglicher Kohlenwasserstoff, welcher gegen 50° siedet und nach Knoblauch und Blausäure riecht. Es ist sechsatomig, d. h. das Maximum seiner Sättigungscapacität wird durch 6 Einheiten repräsentirt. Lässt man nämlich in abgekühltes Valylen tropfenweise Brom fallen, so bildet sich unter Wärmeentwicklung eine krystallinische Masse, durchdrungen von einer dicken Flüssigkeit. Der feste krystallisirte Körper ist Valylenhexabromür, $C_{10}H_6Br_6$. 0,244 Grm. gaben 0,500 $AgBr = 87,2$ Br (berechnet 87,9 Br). Der flüssige Körper ist ein Gemenge von Hexa-, Tetra- und vielleicht auch von Dibromür.

XXVII.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2} .

Von

Prof. A. Bauer.

(Aus d. 51. Bde. d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.)

In der Absicht, das gebromte Diamylen $C_{10}H_{18}Br$ darzustellen, studirte ich die Einwirkung der alkoholischen Aetznatronlösung auf das Diamylenbromür ($C_{10}H_{20}Br_2$),