Untersuchungen über Derivate des Glycerins

von

L. Henry.

(Aus dem Bull. de l'acad. de Belg. [2] 37. Nr. 1.)

Ueber Diallylabkömmlinge.

1. Oktobromür des Dipropargyls, $C_6 H_6 Br_8$.

Kürzlich¹⁾ habe ich einen mit Benzol $C_6 H_6$ isomeren Kohlenwasserstoff von einer ganz neuen Gattung, das Dipropargyl oder Diallylenyl $C_3 H_3 - C_3 H_3$, kennen gelehrt.

Das Studium dieses Körpers führt zu mancherlei Fragen und wird mich, wie es scheint, lange beschäftigen. Von allen Fragen habe ich zuerst die nach seiner Atomigkeit oder seiner Sättigungscapacität zu beantworten gesucht. Dieser Punkt ist in der That von fundamentaler Wichtigkeit für die Charakteristik und die chemische Constitution dieses mit ungewöhnlichen Eigenschaften begabten Körpers.

Ich habe die Genugthuung, dieses Ziel erreicht zu haben. Nach seiner Entstehung aus dem Diallyl und seiner Formel muss das Dipropargyl achttatomig (octovalent) sein.

Dies führt zu dem Diacetylen- oder vielmehr Diallylencharakter, welchen ich an diesem Kohlenwasserstoff nachgewiesen habe, und welcher seinen Ausdruck in der ihm früher von mir vorläufig gegebenen Strukturformel findet:

Allylen. Propargylverbindungen. Dipropargyl.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 8, 54. — Bull. de l'acad. de Belg. 36, 41.

Der Versuch hat diese theoretischen Betrachtungen vollständig bestätigt; es ist mir in der That gelungen, ein Dipropargyloktobromid darzustellen. Ich habe schon früher zum Theil wenigstens die Einwirkung von Brom auf das Dipropargyl mitgetheilt; dieselbe ist ausserordentlich heftig und energisch und führt unmittelbar zur Bildung eines Tetrabromids, $C_6 H_6 Br_4$.

Letzteres, eine Flüssigkeit, vermag sich noch mit Brom zu vereinigen; die Einwirkung ist bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell und ziemlich lebhaft, wenn man das Brom mit gelinde erwärmtem Tetrabromür mischt. Das Gemenge wird nach einigen Minuten fest und krystallinisch. Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, dass man Brom in einer Menge anwendet, welche den Formeln $C_6 H_6 Br_4$ und Br_4 entspricht.

Die Reinigung des Products ist einfach; das überschüssige Brom wird durch Waschen mit Natronlauge entfernt; die flüssigen Theile der Substanz werden durch längeres Ausbreiten derselben auf einem porösen Ziegelstein beseitigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether ist der Körper vollkommen rein.

Das Dipropargyloktobromid hat ein bemerkenswerthes Aussehen; es scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in vollkommen durchsichtigen, wohl ausgebildeten Krystallen ab. Dieselben

sind farblos, hart und zerbrechlich, brechen stark das Licht. Ich erhielt Krystalle, welche mindestens 1 Cm. lang waren. Würde man mit einer grösseren Menge operiren, als mir zur Verfügung stand, so würde man ohne Zweifel

solche von grösseren Dimensionen gewinnen. Die Krystalle sind Prismen oder Tafeln. Die oben stehenden Figuren

zeigen die beiden häufigsten Formen; der Krystall Fig. 2 sieht wie ein Rhomboeder aus. Sie gehören dem triklinischen Systeme an.

Ch. de la Valee-Poussin hat dieselben untersucht.

Die Längen und Neigungen der Axen konnten nicht bestimmt werden, da zu deren Berechnung messbare Combinationen nöthig gewesen wären, welche fehlten. Die Fläche b^1 war zu schmal, so dass ihre Neigungen nicht gemessen werden konnten.

Das Dipropargyloktobromid setzt sich aus ätherischer Lösung bei freiwilliger Verdunstung als körniges, glänzend weisses Krystallpulver ab; diese kleinen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop die rhomboedrische Form der Fig. 2.

Der Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich; absoluter Alkohol löst, selbst kochend, nur geringe Mengen davon, das beste Lösungsmittel ist Schwefelkohlenstoff, welcher denselben, namentlich in der Wärme, reichlich aufnimmt. In Aether ist er weniger löslich.

Er schmilzt zwischen 140° — 141° und erstarrt gegen 130° ¹⁾; er ist nicht (ohne Zersetzung) flüchtig.

Die Analyse des Products hat folgende Zahlen geliefert.

- I 0,1436 Grm. der Substanz gaben 0,2990 Bromsilber (nach der Methode von Carius).
- II 0,1965 Grm. derselben Probe lieferten 0,4095 Bromsilber.
- III 0,2981 Grm. einer anderen Probe gaben 0,6192 AgBr.
- IV 0,3604 Grm. gaben 0,7494 AgBr.

¹⁾ Im Folgenden sind die Schmelzpunkte einiger anderer organischer Bromüre zusammengestellt:

	Schmelzpunkt.
Vierfach Bromkohlenstoff (Bolas & Grove)	CBr_4 91°
Aethylenbromid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ 90
Acetylentetrabromid	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ 92°
Allyltribromid (Wurtz)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ 16°
Crotonyltetrabromid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ 115° — 116°
(Henninger, Caventou)	
Diallyltetrabromid (Tollens)	$(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Br}_4$ 63°

Die Schmelzpunkte anderer fester Bromide sind bisher nicht bestimmt worden.

234 Henry: Untersuchungen über Derivate

V 0,3374 Grm. gaben 0,7070 AgBr.

VI 0,3220 Grm. lieferten 0,6732 AgBr¹⁾.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischen Zusammensetzung:

		Berechnet:						
$C_6H_6Br_8$	p.C.	I	II	III	IV	V	VI	
C_6 72	10,02	—	—	—	—	—	—	
H_6 6	0,83	—	—	—	—	—	—	
Br_8 640	89,13	88,60	88,70	88,71	88,4	89,16	88,95	
	718							

Die niedrigeren Bromüre haben folgende procentische Zusammensetzung:

	$C_6H_6Br_4$	$C_6H_6Br_6$
C	18,09	12,90
H	1,50	1,07
Br	80,41	86,03

Das Dipropargyl ist mit Benzol isomer. Obwohl dieses sich im Allgemeinen wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält, so vermag es doch mit Chlor, Brom und unterchloriger Säure (HO) Cl Additionsproducte von der allgemeinen Formel $(C_6H_6)X_6$ zu bilden. Es ist von Nutzen, einen Augenblick bei dem Hexabromür des Benzols zu verweilen, um es mit dem Oktobromid des Dipropargyls zu vergleichen.

Die beiden Körper sind vollkommen verschieden nach ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften. Das Benzolhexabromür $C_6H_6Br_6$ bildet einen krystallinischen Staub, welcher aus kleinen mikroskopischen Nadeln besteht; es ist in Aether sehr löslich, schmilzt bei einer viel höheren Temperatur, über 200°, bei etwa 210°. Das Hexachlorbenzol selbst schmilzt wie man weiss, erst bei 157° (Zachar. Heys)²⁾.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Additionsproducte beider isomerer Kohlenwasserstoffe C_6H_6 , des Benzols und des Dipropargyls, weist auf einen tiefgreifenden Unterschied in der Constitution beider Körper

¹⁾ Bei den Bestimmungen V und VI wurde länger und stärker erhitzt.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 293.

hin, speciell in der Struktur ihres Kernes C_6 : In dem sechsatomigen Benzol bilden die verschiedenen Kohlenstoffatome nach dem jetzt adoptirten Ausdruck eine geschlossene Kette, in dem achttatomigen Dipropargyl dagegen ist dieselbe, wie auch die innere Anordnung sei, offen.

Diesem fundamentalen Unterschiede in der Struktur der isomeren Moleküle C_6H_6 , entspricht der ganz ungleiche Grad der Additionsfähigkeit: So leicht und energisch die Fixirung des Broms durch Dipropargyl erfolgt, so schwer vollzieht sie sich beim Benzol.

Schliesslich bemerke ich, dass das Dipropargyl die erste und einzige achttatomige Verbindung ist, deren Existenz bisher bekannt geworden ist. Weder die äussere Grenze der Wasserstoffentziehung, noch der hohe Grad der Valenz waren erreicht worden. Der bis jetzt dargestellte höchstatomige Kohlenwasserstoff ist das Vallylen C_5H_6 , welches 1865 von Reboul¹⁾ bei der Untersuchung von Amylderivaten entdeckt wurde. Dasselbe ist sechsatomig und bildet ein krystallisirendes Bromid, $C_5H_6Br_2$. Dieser Kohlenwasserstoff ist noch wenig untersucht.

Unter den einfachen Körpern kennt man keinen, dessen Valenz 6 überschreitet; auch die Zahl der sechsatomigen Elemente ist höchst beschränkt; man kann zu dieser Gruppe nur Molybdän und Wolfram rechnen. Mit dem Dipropargyl gelangt man demnach zu Verbindungen und Derivaten eines allgemeinen, vollkommen neuen Typus.

2. Tetrabromid des zweifach gebromten Diallyls (Dibromdiallyl).

Diallyl	Dibromdiallyl
C_3H_5	C_3H_4Br
C_3H_5	C_3H_4Br
Tetrabromür	Tetrabromür
$C_3H_5 - Br_2$	$C_3H_4Br - Br_2$
$C_3H_5 - Br_2$	$C_3H_4Br - Br_2$

¹⁾ Compt. rend. 60, 803.

Das Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ vereinigt sich lebhaft mit Brom, wie das Diallyl selbst, doch weniger energisch, zu einem Tetrabromid $(C_6H_8Br_2)Br_4$.

Dieses Product, anfangs eine dicke, sehr zähe Flüssigkeit, erstarrt mit der Zeit zu einem Krystallbrei. Von den flüssigen Theilen wird derselbe durch längeres Ausbreiten in dünner Schicht auf einem porösen Ziegelstein befreit. Man krystallisirt aus Alkohol um. So dargestellt bildet das Dibromdiallyltetrabromid völlig weisse, perlmutterglänzende weiche Blättchen, welche zwischen 76° und 77° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, besonders in heissem, auf. Von dem Diallyltetrabromid unterscheidet dasselbe sich äusserlich; jenes schmilzt übrigens bei 63° (Tollens)¹⁾.

Die Analyse des Körpers hat zu folgenden Resultaten geführt:

- I. 0,1104 Grm. lieferten 0,2228 Grm. AgBr (nach Carius Methode).
- II. 0,1002 Grm. gaben 0,1998 Grm. AgBr.
- III. 0,1008 Grm. gaben 0,2002 Grm. AgBr.

Dies entspricht folgenden procentischen Werthen

Berechnet:			Gefunden:		
$C_6H_8Br_6$			I.	II.	III.
C_6	72	12,86	—	—	—
H_8	8	1,43	—	—	—
Br_6	480	85,71	85,87	85,02	85,78
	560				

Ich beabsichtige, demnächst die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Dipropargyl zu untersuchen.

Schliesslich möchte ich auf die Beziehungen hinweisen, welche man zwischen Diallyl und Dipropargyl und zwischen gewissen mehrbasischen Säuren, nämlich der Tricarballyl- und der Aconitsäure ($C_6H_8O_6$ und $C_6H_6O_6$) aufzustellen berechtigt ist.

Nach ihrer Entstehungsweise aus dem Tribromhydrin des Glycerins kann man mit Sicherheit der Tricarballylsäure folgende Strukturformel beilegen:

¹⁾ Tollens & Wagner. Ber. Berl. Chem. Ges. 6, 589.

Die Constitution der Aconitsäure kann aller Wahrscheinlichkeit nach durch folgende Formel ausgedrückt werden:

Verhält sich dies so, dann kann man erwarten, dass durch Elektrolyse der resp. Alkalisalze die Tricarballylsäure Diallyl die Aconitsäure¹⁾ Dipropargyl liefern werde.

Man darf ebenso hoffen, mit Hülfe des Propargyltribromürs $(\text{C}_3\text{H}_3)\text{Br} - \text{Br}_2$ und von Cyankalium die Synthese der Aconitsäure ausführen zu können, wie die der Tricarballylsäure aus dem Allyltribromid $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br} - \text{Br}_2$ gelungen ist.

Ich gedenke diese verschiedenen Reactionen zu versuchen, sobald meine mich jetzt beschäftigenden Arbeiten weit genug fortgeschritten sein werden.

Zur Kenntniss der triklinen Feldspathe;

von

Theodor Petersen.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Grünsteine²⁾ habe ich auch Veranlassung genommen, mich über die in neuerer Zeit so häufig discutirte Zusammensetzung der Feldspathe auszusprechen und auseinandergesetzt, dass gewichtige Gründe gegen die Annahme der Sartorius-Tschermak'sohen Mischungstheorie vorliegen.

¹⁾ Berthelot hat bekanntlich durch die Elektrolyse einer alkalischen Lösung von akonitsaurem Kali Acetylen erhalten. Diese Thatsache ermuthigt mich, die Reaction unter anderen Bedingungen zu studiren. (Bull. Soc. Chim. 9, 103. 1863.)

²⁾ Dies. Journ. 1872. 197.