Es scheint uns diese Reaction charakteristisch genug, um dem oben beschriebenen Siliciumchlorosulfhydrat den Namen „dreifach-gechlortes Siliciummercaptan“ zu geben.

Beiträge zur Kenntniss der Propylenverbindungen;

von *Denselben*.

Bis jetzt ist nur ein einziges Propylen bekannt; wenigstens besitzen die beschriebenen Verbindungen desselben, Bromüre, Jodhydrate u. s. w., dargestellt aus Propylen von verschiedenen Quellen, wie Glycerin, Amylalkohol u. s. w., fast identische chemische und physikalische Eigenschaften. Die Constitution dieses Propylens läßt sich durch die Formel $\text{CH}_3\text{--CH--CH}_3$ ausdrücken; dieselbe erklärt die Entstehung des Propylglycols und dessen Oxydation zu gewöhnlicher Milchsäure, sie zeigt die Verschiedenheit des Propylenchlorürs mit dem aus Aceton dargestellten Methylchloracetol, während sie andererseits im Einklang steht mit der Identität der aus diesen Verbindungen erhaltenen gechlorten Propylene. Nimmt man nämlich für das Aceton die durch viele Reactionen festgestellte Formel $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$, so lassen sich die erwähnten Körper durch folgende Symbole ausdrücken, welche das Gesagte verdeutlichen werden :

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
CHBr	CHOH	CHOH	CCl_2	CCl
CH_2Br	CH_2OH	COOH	CH_3	CH_2
Propylen- bromür	Propyl- glycol	Milch- säure	Methylchlor- acetol	Gechlortes Propylen.

Sowohl die erwähnten Thatsachen wie viele andere hier noch anzuführende lassen sich durch die Annahme einer stabilen Lagerung der Atome auch während der Reaction erklären; d. h. wir können die Reaction auffassen als einen Austausch gewisser Atome oder Atomcomplexe gegen neue, ohne dafs hierdurch die Lagerung der anderen Atome beeinträchtigt würde, oder mit anderen Worten : diese Thatsachen führen darauf, die Reactionen als Substitutionen ohne Aenderung des Typus zu betrachten.

Wir halten es für eine sehr wichtige Frage, zu entscheiden, ob dem immer so ist, und wollen dieselbe hier durch einige Beispiele zu erläutern suchen. Vor Allem sind es die sogenannten Substitutionserscheinungen, die Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor, welche ein frappantes Beispiel von der Erhaltung der atomistischen Lagerung im Molecul während der Reaction geben, und man weifs, dafs gerade diese Reactionen es waren, welche die Grundlagen der Typentheorie bilden, die ihrerseits später zu der Atomicitätstheorie geführt hat. Viele andere Reactionen schlofsen sich in dieser Beziehung den Substitutionserscheinungen an, und man hat vielleicht, gerade hierdurch verführt, in der letzten Zeit einen zu grofsen Werth auf die Erhaltung des Typus während der Reactionen gelegt und so die zahllosen Fälle von Isomerie zu erklären gesucht. Denn man muß andererseits auch zugeben, dafs manche Thatsachen in den Annalen der Wissenschaft niedergelegt sind, die nur schwer, von diesem Gesichtspunkt ausgehend, eine Erklärung finden können. Wir wollen einige hierhergehörige Beispiele citiren.

Die Zimmtsäure, deren Constitution durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ausgedrückt wird, wurde von Bertagnini synthetisch aus Chloracetyl und Bittermandelöl erhalten, während man hätte annehmen können, dafs die Reaction nach folgender Gleichung hätte geschehen sollen :

Baeyer *) hat diese Thatsache dadurch zu erklären gesucht, daß er zuerst die Bildung von Chlorcinnamyl annahm, was dann durch das gleichzeitig entstehende Wasser zu Zimmtsäure zersetzt wird :

Diese Erklärung scheint uns nicht sehr einfach, wir wollen sie übrigens nicht discutiren, sondern wollen nur zeigen, daß man manchmal zu derartigen Erklärungen seine Zuflucht nehmen muß, um nicht eine totale Umlagerung der Atome im Molecul anzunehmen.

Ein anderer analoger Fall ist der folgende : Carius**) hat durch Erhitzen des Aethylidenbromürs mit Phosphoroxymid dasselbe in Aethylenbromür verwandelt. Hier könnte man annehmen, daß bei der höheren Temperatur das Aethylidenbromür sich zu gebromtem Aethyl und Bromwasserstoff zersetzt hat, welche sich beim Erkalten zu Aethylenbromür verbunden hätten :

Schließlich sei es uns erlaubt, ein letztes Beispiel anzuführen, in welchem Falle eine Erklärung noch nicht gefunden wurde. Linnemann erhielt aus dem Acrolein durch Wasserstoff Isopropylalkohol, während hier das Auftreten von gewöhnlichem Propylalkohol hätte erwartet werden sollen nach der Gleichung :

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, daß es Fälle giebt, in denen die Reactionen in einer außergewöhnlichen Weise vor sich gehen, oder bei denen sogar

*) Diese Annalen Suppl. V, 79.

**) Diese Annalen CXXXI, 172.

eine wirkliche Umlagerung der Atome im Molecul angenommen werden mufs. Und diefs weist darauf hin, vorsichtig zu sein, ehe man die Constitution eines durch Synthese dargestellten Körpers als festgestellt betrachten kann, und dafs erst die Rückkehr aus dem erhaltenen Product in den als Ausgangspunkt gewählten Körper einige Sicherheit für derartige Speculationen bietet.

Auch die Versuche, mit deren Mittheilung wir jetzt beginnen wollen, zeigen von Neuem, wie sehr man sich hüten mufs, um nicht in diesen Dingen vorschnell und unrichtig zu urtheilen. Wir hatten es uns zur Aufgabe gemacht, das dem Methylchloracetol entsprechende Propylen $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ darzustellen und erhitzten zu diesem Zweck das Chlorür mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren. Die Reaction beginnt etwa bei 100° , wird aber erst bei 150° vollendet. Die Röhren, die in eine capillare Spitze ausgezogen waren, wurden an der Lampe geöffnet und dann mittelst Caoutchouc mit zwei Brom enthaltenden Gefäfsen verbunden. Die Ausbeute entspricht nicht der theoretischen, und waren wir genöthigt, eine grofse Anzahl solcher Röhren einzuschmelzen, um eine hinreichende Quantität von Bromüren zu erhalten. Diese wurden mit Kali von überschüssigem Brom befreit, gewaschen und getrocknet. Dann wurden sie oftmals destillirt, um sie von einem bei der Destillation sich zersetzenden Körper zu trennen, und so schliesslich eine zwischen 141 und 143° siedende Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des gewöhnlichen Propylenbromürs besitzt.

Eine Brombestimmung derselben gab $79,42$ pC. Br, während die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ $79,20$ pC. verlangt. Es waren dabei $0,3728$ Grm. Substanz angewendet worden, welche $0,6958$ Grm. AgBr gaben.

*) Diese Annalen CXXX, 132.

Die Dichte der Flüssigkeit bei 0° ist 1,9586, bei 20° 1,9256.

Für ein Propylenbromür, bei der Darstellung von Jodallyl erhalten, welches zwischen 140 und 141° siedete, fanden wir die Dichtigkeit bei 0° 1,9710, bei 20° 1,9383.

Die Ausdehnungscoëfficienten für diese beiden Flüssigkeiten zwischen 0 und 20° sind daher :

Für das Bromür aus Aceton	. .	0,001805
" " " "	Glycerin	. . 0,001785.

Linnemann*) fand die Dichtigkeit eines zwischen 140 und 142° siedenden, aus Glycerin erhaltenen Propylenbromürs 1,950 bei 16° .

Wir stehen nicht an, diesen Resultaten gegenüber die beiden Bromüre für identisch zu erklären.

Trotzdem hielten wir es für interessant, diese Bromüre mit dem aus Aceton direct erhaltenen Methylbromacetol zu vergleichen. Linnemann**) erwähnt diesen Körper, giebt seinen Siedepunkt zwischen 115 und 118° , seine Dichtigkeit zu 1,39 an, giebt aber zu, daß er den Körper nur im unreinen Zustand unter Händen gehabt. Wir wiederholten daher den Versuch, wendeten aber statt des Bromphosphors Phosphorchlorobromür ***) an. Das Product der Reaction wurde mit Wasser zersetzt, gewaschen und getrocknet. Nach vielen fractionirten Destillationen wurde daraus eine zwischen 113 und 116° siedende Flüssigkeit erhalten, welche einen stechenden, die Augen stark angreifenden Geruch besitzt (der vielleicht durch eine Verunreinigung durch gebromtes Aceton

*) Diese Annalen CXXXVI, 137.

**) Dasselbst CXXXVIII, 125.

***) Brom verbindet sich ohne große Wärmeentwicklung mit PCl_3 ; man erhält so zwei Schichten, welche beide im Kältegemisch erstarren und sich mit Wasser fast vollständig zersetzen.

hervorgebracht wird), und welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte :

I. 0,4141 Grm. Substanz gaben 0,7535 AgBr und 0,0045 Ag.

II. 0,2178 Grm. Substanz gaben 0,3915 AgBr und 0,0052 Ag.

	I.	II.	berechnet
Br	78,24	78,31	79,20.

Die Dichtigkeit der Flüssigkeit wurde bei 0° zu 1,8149, bei 20° zu 1,7825 gefunden.

Wie die Analysen beweisen, ist es auch uns nicht gelungen, den Körper ganz rein zu erhalten; doch reichen die angeführten Zahlen hin, seine Verschiedenheit vom gewöhnlichen Propylenbromür festzustellen.

Derselbe wird beim Erhitzen mit Wasser auf 100° zersetzt und erhält man eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die daraus durch kohlensaures Kali abgeschieden werden kann und die den Geruch des Acetons besitzt.

Wird Methylbromacetol mit benzoësaurem Silber und Aether auf 100° erhitzt, so erhält man nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali und dem Verdunsten des Aethers Krystalle, die dieselben Winkel und dieselben optischen Eigenschaften besitzen, wie die, welche kürzlich Oppenheim aus dem Jodhydrat des gechlorten Propylens erhielt. Diese Reaction bestätigt die von diesem Chemiker gegebene Formel dieses Benzoëäthers, welcher zum Aceton in derselben Beziehung steht, wie das essigsäure Aethyliden zum Aldehyd :

CH_3	CH_3
$\text{C}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$	$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
CH_3	H
Benzoës. Propylden	Essigs. Aldehyden.

Auch das Propylenbromür aus Methylchloracetol und Natrium erhitzten wir mit benzoësaurem Silber und Aether, um den entsprechenden Benzoëäther zu erhalten und mit dem anderen zu vergleichen. Die Einwirkung ist eine weit langsamere; leider ging uns das Product durch einen unglück-

lichen Zufall verloren, und konnten wir daher den Gegenstand nicht weiter verfolgen.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt, daß das bei der Reaction von Natrium auf Methylchloracetol entstehende Gas nicht Propyliden-, sondern Propylenbromür liefert. Ein ähnliches Resultat fand Tollens*), der aus Aldehydenbromür und Natrium ein Gas enthielt, das sich mit Brom zu Aethylenbromür verband.

Diese Thatsache läßt sich auf verschiedene Weise erklären. Man könnte erstens annehmen, daß das Methylchloracetol beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgibt, daß daraus durch Na NaCl und H wird, welcher letztere das entstandene gechlorte Propylen zu Propylen reduciren könnte :

Man könnte zweitens aber auch annehmen, daß wirklich Propyliden entsteht, daß dieses sich aber nicht direct mit Brom verbindet, sondern daß zuerst Substitution und dann Addition von HBr stattfindet :

Wir legen diesen Erklärungen nicht mehr Werth bei, als sie verdienen; doch scheinen sie uns die einzigen zu sein, welche mit den beobachteten Thatsachen in Einklang stehen, wenn man nicht eine totale Umlagerung der Atome im Molecul annehmen will.

*) Diese Annalen CXXXVII, 811.