

Das oben beschriebene Jodochlorür ist natürlich von dem Chlorjodpropylen verschieden, welches Simpson durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylen erhalten hat. Diese Verbindung muss mit Silbersalzen die Glykoläther und mit feuchtem Silberoxyd Propylenoxyd oder Propylenglykol geben. Nach einer mündlichen Mittheilung Simpson's ist durch Einwirkung von Silberoxyd auf Chlorjodäthylen das gewöhnliche Glykol entstanden.

Das von mir soeben beschriebene Chlorojodür hat bei 0° das spec. Gew. 1,824; das von Simpson die Dichte 1,932. Ersteres entspricht dem Methylchloracetol von Friedel, was sich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton bildet. Nach der von diesem Chemiker eingeführten Nomenclatur müsste man es als Methyljodochloracetol und die entsprechende benzoësaure Verbindung als Methylbenzacetol bezeichnen.

Die Einwirkung des Methyljodochloracetols auf Silberoxyd entspricht der von Pfaunder beschriebenen Thatsache, dass sich nämlich bromirtes Bromäthylen durch Einwirkung von essigsaurem Kali in Aldehyd umwandelt.

XXXIII.

Ueber die Polymeren des Valerylen.

Von

E. Reboul.

(Compt. rend. t. 64, p. 419.)

Der Valerylen wird von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen stark angegriffen. Die Erhitzung ist so stark, dass man den Kohlenwasserstoff nur nach und nach zusetzen darf und nach jedem Zusatz die Mischung abkühlen lassen muss. Die ersten Portionen scheinen sich aufzulösen, aber bald zeigt sich eine ölige Schicht, die obenauf schwimmt und dunkelviolettroth gefärbt ist. Auch die Säure wird gefärbt, aber weniger stark. Man hebt ab, wäscht mit Wasser und dann mit einer Lösung von Kali oder kohlensaurem Kali, wobei die Farbe fast gänzlich verschwindet und ein gelb gefärbtes Oel

zurückbleibt. Die verdünnte Schwefelsäure, von der man das Oel entfernt hat, liefert nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt eine unbedeutende Menge eines sehr hygroskopischen Barytsalzes.

Unterwirft man das Oel der fractionirten Destillation, so erhält man

1) Eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, bei 175 bis 177° siedet und einen starken angenehmen Geruch besitzt, der zugleich an Pfeffermünz- und Terpentinöl erinnert. Die Analyse dieser in Wasser unlöslichen Flüssigkeit gab Zahlen, die mit der Formel $2C_5H_8, H_2O$ übereinstimmen.

Es ist diess demnach ein Hydrat des Divalerylen, das sich mit dem Hydrat des Diamylen vergleichen lässt und welches wahrscheinlich den Aether des ersten Hydrats des Valerylen oder den Valerylenpseudalkohol darstellt, dessen Existenz ich früher nachgewiesen habe.

2) Eine gelbliche ölige Flüssigkeit, die bei 265 — 275° überdestillirt, die unlöslich in Wasser und bei 15° 0,862 spec. Gew. zeigt. Ihr Geruch ist der des Terpentinöls, mit dem sie isomer ist, wie das Valerylen. Obgleich ihre Dampfdichte nicht bestimmt wurde, glaube ich sie doch des Siedepunkts wegen für das Trivalerylen $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$ ansehen zu müssen. Das Triamylen $(C_5H_{10})_3$ siedet bei 247°.

Unterwirft man weiter die Flüssigkeit, die über 275° siedet, der Destillation, so zeigt sich bei höherer Temperatur der Siedepunkt constant, während gleichzeitig eine ölige Flüssigkeit überdestillirt. Unterbricht man bei 350° die Destillation, so bleibt in der Retorte ein Rückstand, der beim Abkühlen sich in eine durchscheinende braungelbe feste Masse verwandelt, die aus einem Gemenge stärker verdichteter Valerylene besteht.

Schwefelsäure, die man mit dem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnt hat, wirkt wie concentrirte Säure. Bei stärker verdünnter Säure (bis mit gleichem Volumen Wasser verdünnt) tritt die Erhitzung des Gemisches erst nach einiger Zeit ein. In dem Maasse, als man die Säure verdünnt anwendet, erhält man ein an Aether $2C_5H_8, H_2O$ und Trivalerylen

$(C_5H_8)_3$ reicheres Product, der weniger von den verdichteten polymeren Körpern enthält. Wie auch die Säure verdünnt sein mag, es bildet sich hierbei weder Hydrat des Valerylen noch des Divalerylen.

Zinkchlorür giebt mit Valerylen auf $160 - 180^\circ$ erhitzt dieselben polymeren Körper wie Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen bildet sich also weder Valerylenschwefelsäure, analog der von Berthelot erhaltenen Acetylenschwefelsäure, noch das dem Acetylalkohol Berthelot's entsprechende Valerylenhydrat.

XXXIV.

Ueber die Synthese des Methyl-Allyls

giebt A. Würtz folgende Notiz (Compt. rend. t. 64, p. 1088). Der Verf. zeigte bekanntlich vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl sich Jodzink und verschiedene Kohlenwasserstoffe bilden, von welchen er hauptsächlich das Aethylallyl $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} = C_5H_{10}$ isolirt und untersucht

hat. Diess letztere ist, wie Vf. fand, mit dem Amylen isomer. Neuerdings wurden von dem Vf. folgende Versuche angestellt. Es wurde Zinkäthyl mit Brompropylen im Wasserbade erwärmt. Ein Absatz von Jodzink fand in diesem Falle nicht statt, die Reaction ist, wenn sie überhaupt stattfindet, nur eine sehr langsame. Beim Erwärmen von Bromäthylen mit Zinkäthyl trat auch die erwartete Reaction die Substitution von 2 Atom Brom durch 2 Aethylgruppen nicht ein, obgleich durch eine ähnliche Methode Friedel und Ladenburg aus dem Methylchloracetol durch Zinkäthyl ein Product erhalten haben, in welchem die 2 Atome Chlor durch zwei Gruppen C_2H_5 ersetzt waren.

Auch Zinkmethyl wirkt auf Jodallyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° ein. Dagegen findet eine lebhaftere Reaction statt, wenn man in das Gemisch einige Stückchen Natrium legt und auf 120° erwärmt. Das in zugeschmolzenen Röhren erhitzte Gemisch war fest geworden und