

245°, die später v. Niementowski<sup>1)</sup> durch 80-stündiges Erhitzen von Anthranilsäure und Acetessigester auf 130—160°, neben Körpern unbekannter Constitution, als Hauptproduct isoliren konnte.

Um einen weiteren Beweis der Identität zu erbringen, habe ich die Säure vom Schmp. 247—248° bis zum Schmelzen und Aufhören der Kohlensäureentwicklung, die durch Barytwasser nachgewiesen wurde, erhitzt. Aus heissem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser krystallisirte der Rückstand in feinen, verfilzten, glänzenden Nadeln, die nach dem Trocknen auf 110° bei 231° schmolzen, die blutrothe Eisenchloridreaction gaben und sich dadurch als  $\gamma$ -Oxyehinaldin kennzeichneten.

#### 414. A. Peratoner und R. Spallino. Ueber das sogenannte Jodacetylen.

(Eingegangen am 5. August 1901.)

Bekanntlich ist von den beiden, in der chemischen Literatur verzeichneten Jodacetylenen,  $C_2HJ$ , das giftige, schauerhaft riechende, von Baeyer<sup>2)</sup> gefundene, durch Nef's schöne Versuche als Dijodsubstitutionsproduct  $C_2J_2$  erkannt worden<sup>3)</sup>. Das andere, von Paternò und Peratoner<sup>4)</sup> kurz beschriebene, stellte ein nicht giftiges, angenehm riechendes, niedrig siedendes Oel dar, welches seiner Eigenschaften wegen, nach Nef der Acetylenreihe  $JC:CH$  angehören soll, im Gegensatz zu den anderen, giftigen, übelriechenden (resp. selbstentzündlichen) Halogenderivaten  $C_2HCl$ ,  $C_2HBr$ ,  $C_2J_2$ , welche als Derivate des Acetylidens  $H_2C:C$  betrachtet werden<sup>5)</sup>.

Wenn man von den halogenirten Alkylacetylenen absieht, die von Nef ebenfalls als nach der Formel  $R:C:C.X$  constituirte gefunden wurden<sup>6)</sup>, so ist nun das Jodacetylen von Paternò und Peratoner das einzige unter den halogenirten Acetylenen, welches von den anderen durch seine Eigenschaften von Grund aus abweicht. Seine Existenz war darum von grösster Bedeutung für die theoretischen Anschauungen Nef's über die zwei Reihen Kohlenwasserstoffe  $C_2H_2$  und deren Abkömmlinge, nämlich des Acetylens  $HC:CH$  und des isomeren Acetylidens  $H_2C:C$  mit zweiwerthigem Kohlenstoffatom, und spielte indirect eine nicht kleine Rolle beim

<sup>1)</sup> v. Niementowski, diese Berichte 27, 1396 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2274 [1885].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 308, 325.

<sup>4)</sup> Gazzetta chim. ital. 19, 587.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 298, 332, 361.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 308, 264.

Constitutionsbeweis der giftigen, übelriechenden, von Nef neuerdings studirten halogenirten Körper.

Angesichts dieser interessanten Untersuchungen sahen wir uns veranlasst, mit Zustimmung von Prof. Paternò in Rom die mühevoll Darstellung des vor 12 Jahren beschriebenen Productes zum Zwecke einer näheren Prüfung seines chemischen Verhaltens wieder aufzunehmen, und zwar um so mehr, als wir auf privatem Wege erfuhren, dass verschiedene Fachgenossen sich vergeblich bemühten, den genannten Körper aus dem jetzt so leicht zugänglichen Acetylen zu erhalten, trotzdem sie genau nach der von Paternò und Peratoner gegebenen Methode arbeiteten, d. h. das Gas (langsamen Strom) anhaltend mit Jod, Jodsäure und Alkohol schüttelten, dann im Wasserbade den Alkohol zum Theil abdestillirten und das Destillat mit Wasser behandelten. So giebt ja auch Nef an<sup>1)</sup>, dass es ihm nicht gelungen sei, eine ergiebige Darstellungsmethode für diese Substanz auszuarbeiten.

Da das zur Untersuchung nöthige Acetylen im Jahre 1889 mittels Salzsäure aus seinem Kupfersalz (aus Aethylenbromid dargestellt) in Freiheit gesetzt wurde, nun aber aus Carbid erzeugt wird, stieg unser Gedanke auf, dass der Verlauf der Reaction je nach der Qualität des verwendeten Acetylens verschieden sein könnte; wir stellten deshalb zu unseren Jodirungsversuchen das Gas sowohl nach den beiden angegebenen Methoden, als auch in der Weise her, dass frisch gefälltes und gewaschenes Acetylenkupfer mit concentrirter Cyankaliumlösung zersetzt wurde.

Indem wir im Uebrigen ganz nach der früher beschriebenen Weise verfahren, stellte es sich in der That heraus, dass das in Rede stehende, leicht flüchtige, wohlriechende und jodhaltige Oel sich weder aus dem gereinigten Carbidacetylen, noch aus dem mittels Cyankalium und Kupfersalz entwickelten reinen Gase, sondern nur dann bildete, wenn man mit dem aus Acetylenkupfer und Salzsäure gewonnenen Acetylen arbeitete<sup>2)</sup>.

Dies wird auch durch die genauere Untersuchung des Oeles verständlich, denn sie ergab weiterhin, dass dasselbe gar nicht als einheitlicher Körper, geschweige denn als Monojodacetylen anzusprechen ist. Es wurde vielmehr auch chlorhaltig befunden und stellt eine Lösung von festem, bei 71° schmelzendem Dijodäthylen,  $\text{CHJ:CHJ}$ , und von viel Acetylen, wahrscheinlich auch von Vinylchlorid, in Aethylidenchlorid,  $\text{CH}_2.\text{CHCl}_2$ , dar, welche bei ungefähr 30° zu sieden anfängt, aber erst beim Steigen der Temperatur langsam bis bei 60°

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 308, 327.

<sup>2)</sup> Der Einfachheit halber wurde auch dies Kupfersalz mittels Acetylen aus Calciumcarbid dargestellt.

völlig überdestillirt (Siedepunkt des Aethylidenchlorids  $57^{\circ}$ ). Es liegt auf der Hand, dass das Aethylenchlorid, resp. das Vinylchlorid, der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Acetylenkupfer entstammt<sup>1)</sup>. Festes Dijodäthylen aber bildet sich, wie der Eine von uns mit Paternò bewies<sup>2)</sup>, stets in kleinen Mengen, wenn Acetylen in Gegenwart von Jodsäure und Alkohol mit Jod behandelt wird, wobei freilich das Hauptproduct ein schweres, zersetzliches, nicht flüchtiges Oel ist, welchem trotz langwieriger Arbeit nur mit Wahrscheinlichkeit die Constitution eines Esters der Formel  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O}.\text{CJ}:\text{CHJ}$  zuertheilt werden konnte. Auffallend ist aber die Leichtigkeit, mit welcher das bei  $71^{\circ}$  schmelzende Dijodid beim Destilliren seiner Lösungen, sowohl in Alkohol als in Aethylidenchlorid, bei ganz niedriger Temperatur mit dem Lösungsmittel übergeht, während sein Siedepunkt bei  $192^{\circ}$  beobachtet worden ist<sup>3)</sup>.

Die Isolirung dieser verschiedenen Substanzen bot allerdings zuerst grosse Schwierigkeit. Bei den wochenlang dauernden Jodirungen des Acetylens wurden meist nur so geringe Quantitäten öligen, flüchtigen Productes erhalten, dass an ein Fractioniren nicht zu denken war. Indessen ist es uns nach vielen, beinahe ein ganzes Jahr in Anspruch nehmenden Versuchen gelungen, genügende Menge Oeles zu sammeln; auch fanden wir am Schlusse, dass die Ausbeute viel besser wurde, wenn man die bei der Jodirung verwendete Menge Alkohol steigerte. So erhielten wir z. B. in einer Operation fast 10 g Oel.

Wurde nun dieses zu wiederholten Malen der systematisch fractionirten Destillation unterworfen, so konnten oben genannte Körper (ausser Vinylchlorid) in der That getrennt und charakterisirt werden, indem schliesslich das Acetylen sich zum grössten Theil verflüchtigte, Dijodäthylen bei der Destillation zurückblieb und Aethylidenchlorid vom Sdp.  $56-59^{\circ}$ , neben anderen Fractionen, überging.

Aus dem Mitgetheilten erklärt es sich nun, wie Paternò und Peratoner den Irrthum begehen konnten, das bereits von Sabanejeff beobachtete, flüchtige, jodhaltige Oel als Jodacetylen zu beschreiben. Dem damaligen Versuchsregister, welches uns zur Verfügung steht, entnehmen wir, dass sie bei jeder Jodirung im günstigsten Falle 0.5 ccm Substanz erhielten, eine für weitere Reinigung zu kleine Menge, welche deshalb nach Waschen mit Eiswasser und Trocknen mit einem glatten Stückchen Chlorcalcium sofort verwendet wurde.

Den Siedepunkt bestimmten sie zu  $29-32^{\circ}$ , indem sie das Product in einem kurzen, mit einem kleinen, eisgekühlten Rückflusskühler verbundenen Reagensröhrchen erhitzen. In dieser Weise aber konnten

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 178, 111; 191, 368.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 20, 685.

<sup>3)</sup> Plimpton, Chem. Society 41, 392.

sie nur die Anfangstemperatur des siedenden Gemisches beobachten, welches, wie wir gezeigt haben, bei regelrechter Fractionirung auch höhere Siedepunkte aufweist.

Paternò und Peratoner führten drei Jodbestimmungen nach Carius aus, und zwar mit zwei Substanzproben verschiedener Darstellung, von denen die eine für  $C_2HJ$  gut stimmende Zahlen, die andere ungefähr 1 pCt. mehr Jod lieferte. Aus dem gelben Halogensilber (das aber auch Chlorsilber enthalten musste) berechneten sie nur Jod, dessen Gegenwart dadurch bewiesen war, dass das zu analysirende Oel in Berührung mit Salpetersäure sofort Jodkrystalle ausschied; auch war bei der Verwendung der als rein angesehenen Ausgangsmaterialien an die Bildung eines anderen Halogenderivates nicht zu denken. Wir haben nun mit unseren öligen Rohproducten auch eine Anzahl Halogenbestimmungen wiederholt und gefunden, dass, wenn man das Gewicht des resultirenden Gemisches von Chlorsilber und Jodsilber nur auf Jod berechnete, manchmal Zahlen erhalten wurden, die sich den von Paternò und Peratoner gegebenen sehr näherten, manchmal aber auch niedriger oder auch viel höher waren, je nachdem in dem Rohproduct das Verhältniss zwischen den Mengen von Acetylen, Dijodäthylen und Aethylidenchlorid schwankte, was durch die Trennung des Chlors vom Jod bewiesen werden konnte. Die Zusammensetzung des Gemisches war fast nie constant. Es ist deshalb einem blossen Zufalle zuzuschreiben, dass die von Paternò und Peratoner gewonnenen Zahlen den für ein Jodacetylen geforderten nahe kamen.

Ihre Beobachtungen über das chemische Verhalten ihrer Substanz sind auch auf die Gegenwart theils von Acetylen, theils von Dijodäthylen im öligen Gemische zurückzuführen. So liefert Letzteres freilich mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung ein rothes Kupfersalz; dasselbe ist aber, wie uns erneuerte Versuche zeigten, Acetylenkupfer ohne eine Spur von Jod; ebenso wenig war dabei die Entstehung von Kupferjodür oder übelriechender Halogenderivate wahrzunehmen, welche man bei der Reaction mit einem Jodacetylen hätte erwarten dürfen.

Was endlich die Bildung von Dijodäthylen beim Lösen des jodhaltigen Oeles in Jodwasserstoffsäure (Essigsäure-Lösung) betrifft, welche von Paternò und Peratoner nach der Gleichung  $C_2JH + HJ = C_2H_2J_2$  gedeutet wurde, so haben wir nachweisen können, dass dieselbe Menge Dijodid, welche der Jodbestimmung nach im verwendeten öligen Gemische enthalten ist, aus der Jodwasserstoff-Essigsäure-Lösung beim Verdünnen mit Wasser ausfällt. Da sich kein Harz bildet, müsste sie nach obiger Gleichung grösser als die Menge des verbrauchten Oeles sein, unserer Beobachtung nach aber stellt sie immer nur einen Bruchtheil derselben dar.

Es erhellt aus Vorstehendem, dass das von Paterno und dem Einen von uns beschriebene »zweite Jodacetylen« aus der chemischen Literatur zu streichen ist. Dass ein so folgenreicher Irrthum sich in derselben hat festsetzen können, ist sehr bedauerlich; eine Entschuldigung dafür ist darin zu finden, dass nur über geringe Mengen der fraglichen Substanz verfügt wurde. Immerhin bleibt uns die, wenn auch schwache, Genugthuung, dass wir selbst diesen Fehler beseitigen konnten.

Somit existirt nur eine Art halogenirter (nicht alkylirter) Acetylene, welche alle übelriechende und sehr reactionsfähige Körper sind, nämlich  $C_2HCl$ ,  $C_2HBr$ ,  $C_2J_2$ .

Es liegt nicht in unserer Absicht, auf eine Discussion darüber einzugehen, ob diese Substanzen als wahre Acetylen- oder als Acetyliden-Derivate anzusprechen sind. Die Arbeiten Nef's über das zweiwerthige Kohlenstoffatom, welchen wir unsere volle Bewunderung zollen, bringen ja manchen stichhaltigen Grund für ihre Auffassung als substituirte Acetylidene, obwohl die experimentellen Beweise ihrer Constitution uns als nicht mit genügender Strenge durchgeführt erscheinen wollen. Es sei uns nur gestattet zu bemerken, dass, nachdem Nef selbst die halogenirten Alkylacetylene als Derivate des Kohlenwasserstoffes  $CH:CH$  angesehen, und nachdem es sich jetzt erwiesen hat, dass es nur eine Art halogensubstituierter, nicht alkylirter Acetylene giebt, man doch versucht sein könnte, alle diese Abkömmlinge als in einer einzigen Weise constituirt zu betrachten und die besonderen Eigenschaften (angenehmer Geruch, etc.), die grössere Beständigkeit und geringere Reactionsfähigkeit der Alkylderivate eben dem Eintritt des Alkyls in das Molekül zuzuschreiben.

Unsere ausführlichen Versuche werden in der *Gazzetta chimica* veröffentlicht werden.

Palermo, 2. August 1901. Chemisches Institut der Universität.

#### 415. E. Vongerichten: Notiz zur Darstellung des Morphenols.

(Eingegangen am 6. August 1901.)

Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> habe ich eine Methode zur Darstellung des Morphenols aus  $\beta$ -Methylmorphimethinjodmethylat beschrieben. Dieselbe gab im Wesentlichen die besten Bedingungen, unter denen sich die diesem Jodid entsprechende Ammoniumbase zerlegen lässt, verlangte aber im Uebrigen die Darstellung dieser Base und die Abspaltung des Methyls von der Methoxylgruppe durch Jodwasserstoff-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 358 [1900].