

29. H. P. Kaufmann: Über den Austausch des Halogens in ungesättigten aliphatischen Halogen-Kohlenwasserstoffen.

(I. Mitteilung.)

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1921.)

Während in einfach halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen das Halogen mit Leichtigkeit ersetzbar ist, greift bei Gegenwart von zwei oder mehreren Halogenatomen an einem Kohlenstoffatom eine mehr oder weniger ausgeprägte Reaktionsträgheit Platz. Versucht man diese durch zahlreiche Beispiele — z. B. Gegenüberstellung diesbezüglicher Versuche unter Verwendung von Methyljodid und Jodoform — belegte Tatsache unter der Annahme eines für jedes Element jeweils bestimmten Betrages verfügbarer Bindungsenergie (Affinitätsbetrag, Affinitätswert) zu erklären, so muß zunächst vorausgesetzt werden, daß eine absolute Absättigung der Affinitätsbeträge der Atome innerhalb der Verbindungen nicht anzunehmen ist. Denn jede Reaktion, die letztere eingehen können, beruht auf der Gegenwart freier Energie — sei ihre Menge auch noch so klein —, die gewissermaßen der schwache Punkt ist, an dem die Reaktion einsetzt. Liegen größere Energie-Überschüsse vor, so handelt es sich um reaktionsfähige Körper, z. B. solche mit »doppelter« oder »dreifacher« Bindung, im entgegengesetzten Falle ist eine besondere Reaktionsträgheit zu erwarten. Der leichte Austausch des Jodatoms bei dem oben genannten Beispiel des Methyljodids ist darauf zurückzuführen, daß die drei Wasserstoffatome in erster Linie bei der Verkettung Affinitätsbeträge für sich beanspruchen. Der Restbetrag der Bindungsenergie des Kohlenstoffatoms, der durch das Jodatom abgesättigt ist, würde nicht ganz den vierten Teil der Gesamtenergie desselben ausmachen. Der gesamte Affinitätswert der Wasserstoffatome im Methan übertrifft denjenigen des Kohlenstoffatoms. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß bei der Einwirkung von Halogen auf Methan sich in der Hauptsache zuerst monosubstituiertes Methan bildet und nicht di-, tri- und tetrasubstituiertes Methan in gleicher Menge nebeneinander, was dafür spricht, daß nach der Substitution eines Wasserstoffatoms die drei übrigen Wasserstoffatome fester an das Kohlenstoffatom gebunden werden. Wird nun auch noch das zweite, dritte und vierte Wasserstoffatom durch Halogen substituiert, so wird für die Halogenatome entsprechend mehr als das Doppelte, Dreifache und Vierfache an Bindungsenergie frei, als dem zuerst aufgenommenen Halogenatom zukommt; die Halogen-

atome müssen also mit steigender Substitution fester an das Kohlenstoffatom gebunden werden; entsprechend der abnehmenden Reaktionsfähigkeit vom Jod-methan bis zum Tetrajod-methan.

Die bei der Umsetzung notwendige Dissoziationsarbeit ist bei dem Monohalogenderivat also geringer als bei dem mehrfach durch Halogen substituierten Kohlenwasserstoff.

Sind die verfügbaren Affinitätsbeiträge des das Halogen tragenden Kohlenstoffatoms auch durch Radikale abgesättigt, so kann eine Verschiebung der Verhältnisse eintreten. Es braucht z. B. die Methylgruppe weniger Affinität als ein Wasserstoffatom, worüber der Begriff einwertig für beide nicht täuschen darf. Die Reaktion zur Herstellung der Amine nach der Gabrielschen Phthalimid-Methode beim normalen Propylbromid, die an dem Typus $R.CH_2.Br$ angreift, verläuft rasch und gleichmäßig¹⁾, während sie bei Isopropylbromid viel schwerer und erst bei Erhitzen auf 190° vor sich geht, da hier das Halogen aus einer Verbindung $R_2CH.Br$ herausgeholt wird, in der das Halogen neben nur einem Wasserstoffatom, aber zwei Radikalen wesentlich fester sitzt.

Auch bei den Halogen-Substitutionsprodukten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Olefin-Reihe beobachten wir eine außerordentliche Reaktionsträgheit des Halogens. Bei den Monohalogenderivaten tritt beim Versuch der Substitution des Halogens oft Halogenwasserstoff-Abspaltung ein. So zerfällt z. B. das 1-Brom-äthen bei der Einwirkung von Natronlauge in Bromwasserstoff und Acetylen²⁾. Es kann dennoch das Halogen allein schwer substituiert werden, da es die Möglichkeit hat, auf Kosten der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung seine Bindungsenergie weitgehend abzusättigen und nur in geringem Maße noch Teilaffinität zu betätigen vermag. Diese Erörterungen treffen naturgemäß nur dann zu, wenn das Halogen direkt an einem ungesättigten Kohlenstoffatom sitzt wie bei dem besprochenen Brom-äthen.

Steht es in ungesättigten Kohlenwasserstoffen, jedoch an einem gesättigten Kohlenstoffatom, so üben die benachbarten Doppelbindungen einen gerade umgekehrten Einfluß aus. Nehmen wir den Fall der Allylhalogenide. Hier ist das Halogen reaktionsfähiger als in der entsprechenden gesättigten Verbindung, also als in den 1-Propylhalogeniden. Dies äußerst sich z. B. beim Verhalten der beiden Körper gegenüber der Grignard-Lösung, worauf Meisenheimer³⁾ vor kurzem hinweist. Die Beantwortung der von ihm aufgeworfenen Frage nach dem Grund dieser Erscheinung läßt sich nach den oben angeführten Betrachtungen folgerichtig geben. In $CH_2:CH.CH_2.Br$ z. B. ist das Brom labiler gebunden als

¹⁾ Gabriel, B. 24, 3105 [1891].

²⁾ A. 118, 330 [1861].

³⁾ B. 54, 1662 [1921].

in $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, und zwar deshalb, weil der Affinitätswert des Kohlenstoffatoms, an dem das Halogen sitzt, außer von diesem und zwei Wasserstoffatomen beansprucht wird von der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}-$, welche höhere Affinitätsbeträge erfordert als die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2-$. Denn erstere verfügt durch den geringeren Gehalt des an den beiden Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffs vergleichsweise über einen größeren Betrag an freier Energie als letztere, deren Kohlenstoffatome durch ein Plus von zwei Wasserstoffatomen weit stärker beansprucht sind. Es muß daher in den Allylhalogeniden das Kohlenstoffatom, welches das Halogen trägt, größere Affinitätsbeträge für $\text{H}_2 + (\text{CH} \cdot \text{CH}_2)$ aufbringen als in den 1-Propylhalogeniden das halogentragende Kohlenstoffatom für $\text{H}_2 + (-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$. Im ersten Falle ist also das Halogen mit geringerer Kraft gebunden, demnach leichter angreifbar und reaktionsfähig wie im letztgenannten Falle.

Analoge Verhältnisse liegen vor bei den dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen und zwar sowohl bei den einfach als auch doppelt substituierten Verbindungen. Auch dort ist das Halogen imstande, seine Affinitätsbeträge an den beiden durch Wasserstoff in noch geringerem Maße als bei den doppelt ungesättigten Verbindungen beanspruchten Kohlenstoffatomen zu sättigen, so daß nur sehr geringe Angriffspunkte für chemische Reaktionen am Halogen zu finden sind. Ob das am dreifach gebundenen Kohlenstoffatom sitzende Halogen noch fester gebunden ist als an dem doppelt gebundenen Kohlenstoff, soll vorläufig dahingestellt bleiben, denn es ist durchaus möglich, daß schon im letzten Falle eine sehr weitgehende Absättigung der Halogen-Affinität eingetreten ist. Auch bei dem Versuch der Substitution des Halogens in dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen treten häufig Umlagerungen oder Zersetzung ein.

Eine weitere Klärung dieser Reaktionsverhältnisse bezweckten Versuche über den Ersatz der Halogenatome in 1.2-Dijod- bzw. 1.2-Dibrom-äthen, z.B. durch Austausch mit Natriumäthylat, Natriumphenolat oder Natriumsalicylat, zur Herstellung ungesättigter Äther, Ersatz durch Aminogruppen, durch die Sulfocyangruppe usw. In allen Fällen ist unter Verwendung der üblichen Arbeitsmethoden eine Substitution bisher nicht gelungen. Über die Versuche der Halogen-Entziehung durch einige Metalle und die Produkte der Einwirkung von Zinkäthyl soll nachstehend berichtet werden.

Einwirkung von Magnesium, Natrium und Kalium auf die 1.2-Dijod-äthene. (Mitbearbeitet von Th. Utzel.)

Die beiden *cis-trans*-isomeren Dijod-äthene, in der Literatur meist Acetylen-dijodide genannt, sind in ihrer Konstitution wie folgt sichergestellt:

H.C.J H.C.J
 || und ||
 H.C.J J.C.H.

In Bezug auf die — teilweise sich früher widersprechenden — theoretischen und experimentellen Grundlagen muß auf die Originalliteratur verwiesen werden¹⁾.

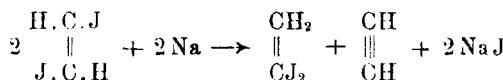
Es interessierte uns zunächst das Verhalten der 1.2-Dijodäthane gegenüber Metallen, die eine starke Bindungsenergie für Jod besitzen. Der Versuch mit aktiviertem Magnesium führte nicht zu einer Grignard-Verbindung, vielmehr trat nach schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade eine lebhafte Zersetzung ein im Sinne einer quantitativ bestimmten Reaktion: $C_2H_2J_2 + Mg \rightarrow C_2H_2 + MgJ_2$. Man kann der Vermutung Ausdruck geben, daß primär eine leicht zerfallende Grignard-Verbindung entsteht.

Beim Kochen der ätherischen Lösung mit zerschütteltem, metallischem Kalium tritt wie beim Magnesium eine Abspaltung von Acetylen ein, während vorübergehend ein intensiv riechendes, zu Tränen reizendes Produkt entsteht. Wurden die ätherischen Lösungen der beiden Isomeren in gleicher Weise mit Natrium am Rückflußkühler gekocht, so machte sich an der beim flüssigen Dijodid sofort, beim festen nach einigen Stunden unter Trübung beginnenden Ausscheidung von Natriumjodid eine Umsetzung bemerkbar, die bei Unterbrechung des Versuchs zu geeigneter Zeit nach Abdunsten des Äthers einen neuen Körper vom Schmp. 56° ergab, der einen widerlichen Geruch besitzt und die Augen heftig reizt. Trotz leichter Flüchtigkeit wurde er durch Sublimation gereinigt. Die Ausbeute wechselte stark mit der Versuchsdauer, da bei längerer Einwirkung des Natriums eine weitere Zersetzung eintritt; sie betrug bei unserem Versuch in 21 Tagen rund 50% des angewandten Dijodids. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die empirische Zusammensetzung $C_2H_2J_2$. Es liegt somit ein neues isomeres Dijodid des Acetylyens vor, das als 1.1-Dijodäthen (*asymm. Acetylendijodid*) $CH_2:CJ_2$ einwandfrei zu identifizieren war. Tauscht man nämlich das Jod in dieser Verbindung gegen Chlor oder

¹⁾ Berthelot, A. 124, 272 [1862], 132, 122 [1864]; Berend, A. 131, 122 [1864]; Bayer, B. 18, 2275 [1885]; Sabanejeff, A. 178, 180 [1875]; Paternö und Peratoner, G. 19, 587 [1889], 20, 670 [1890]; Keiser, Am. 21, 261 [1899], 45, 519 [1911]; Nef, A. 298, 313 [1897]; Lawrie, Am. 36, 487 [1906]; Biltz, B. 46, 143 [1913].

Brom aus, so erhält man die betreffenden asymmetrischen Halogenverbindungen, die bereits auf andere Weise hergestellt wurden. Das durch Brom in Freiheit gesetzte Jod wurde quantitativ bestimmt. Bei Anwendung genau äquivalenter Mengen von Brom zur Substitution des Jods lagert sich das entstandene C_2H_2Br , mit einem zweiten Molekül zu einem Polymeren vom doppelten Molekulargewicht zusammen. Diese Neigung des *asymm.* Acetylendibromids zur Polymerisation wurde bereits 1878 von Demole¹⁾ erwähnt. Wendet man einen Überschuß von Brom an, so bildet sich das Acetylidentetrabromid von der Konstitution $CH_2Br \cdot CBr_3$. Es entsteht auch bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf das erwähnte feste Polymere. Zur Sicherstellung der Konstitution dieses Acetylidentetrabromids gegenüber dem isomeren Acetylentetrabromid wurden genaue Kontrollversuche ausgeführt. Während letzteres nach Anschütz²⁾ sich unter Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft sofort trübt, bleibt das Acetylidentetrabromid klar. Beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das *symm.* Tetrabromid erst oberhalb seines Siedepunktes, während das von uns gewonnene *asymm.* Tetrabromid sich bereits ab 175° zersetzt. In gleicher Weise läßt sich bei Anwendung eines Überschusses von Chlor unter Ausscheidung von Jodtrichlorid das Acetylidentetrachlorid vom Sdp. 135° gewinnen.

Die Reaktion



spielt sich in analoger Weise beim flüssigen Dijodid ab. Sie verlief jedoch wesentlich schneller, und zwar waren bereits nach 2 Tagen 50% des *asymm.* Isomeren gebildet. Von da an begann sich unter Zersetzung des letzteren die Ausbeute zu verschlechtern.

Zieht man einen Vergleich dieses so gefundenen neuen Körpers mit den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen, so läßt sich eine gewisse Analogie nicht erkennen. Letztere sind in erster Linie durch ihre große Unbeständigkeit ausgezeichnet, weshalb ihre Haltbarkeit eine sehr begrenzte ist. Das *asymm.* Acetylen-dijodid zeigt eine etwas größere Beständigkeit, doch zersetzt es sich auch in ziemlich kurzer Frist, worin es sich jedenfalls wesentlich von dem bei Lichtabschluß sehr beständigen festen *symm.* Acetylen-dijodid unterscheidet. Bei der Art der Bindung der

¹⁾ B. 11, 1307 [1878].

²⁾ A. 221, 138 [1883].

beiden Jodatome läßt sich die durch den Versuch bestätigte leichte Zersetzung mit aktiviertem Magnesium erwarten, während auf fallender Weise bei Gegenwart von Natrium in ätherischer Lösung eine bessere Beständigkeit als die des isomeren Körpers vom Schmp. 73° festzustellen ist.

Setzt man Lösungen der Isomeren dem Sonnenlichte aus, so beobachtet man sehr bald eine deutliche Jod-Abscheidung. Die Geschwindigkeit dieser Zersetzung wurde unter Zuhilfenahme einer Heraeus-Quarzlampe als konstanter Lichtquelle mit ultravioletten Strahlen bekannter Wellenlänge untersucht. Die Mengen der Zerfallsprodukte des *asymm.* Isomeren sind zunächst gleich der Hälfte derjenigen des *trans*-förmigen und zwar quantitativ, wie Titrationen mit n_{100} -Natriumthiosulfat-Lösung ergaben. Um Aufschluß zu erhalten über die Absorption der wirksamen Strahlen, wurden nach 45 Min. Belichtungszeit von der ätherischen Lösung des *trans*-förmigen und *asymm.* Dijodids Spektralaufnahmen gemacht, bei denen das Eisenbogenlicht als Belichtungsquelle und das Quecksilberspektrum als Vergleichsskala genommen wurden¹⁾. Nach jeweils einer weiteren Stunde wurde der Zerfallsgrad der bestrahlten Lösung durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmt. Nach $8\frac{1}{2}$ Stdn. war die *trans*-Form völlig zerfallen, desgleichen nach $10\frac{1}{2}$ Stdn. die *asymm.* Form des Acetylendijodids.

Beschreibung der Versuche.

Das zur Darstellung des Ausgangsmaterials verwendete Acetylen wurde einer der handelsüblichen Bomben entnommen, die das Gas unter Druck in Aceton gelöst enthalten. Eine sorgfältige Reinigung unter Benutzung der von einem von uns angegebenen Methode²⁾ war erforderlich.

Zur Darstellung des festen Acetylendijodids nach H. Biltz wurde in einem 3 l fassenden, unten sehr weiten Erlenmeyer-Kolben 180 g feingepulvertes Jod mit 800 g absol. Alkohol übergossen. Das Acetylen-Zuleitungsröhr ging durch den den Kolben luftdicht verschließenden Gummistopfen und tauchte ungefähr 1 cm tief in die alkoholische Flüssigkeit ein. Nach vollständigem Verdrängen der in dem Kolben enthaltenden Luft wurde der Verschluß gasdicht gemacht und ein langsamer Acetylen-Strom eingeleitet. Dadurch, daß der Kolben ständig unter einem geringen Überdruck stand, wurde für eine regelmäßige Er-

¹⁾ Auf die Wiedergabe der Kurven und Spektralaufnahmen wird zur Raumersparnis verzichtet.

²⁾ A. 417, 34 [1918].

neuerung des verbrauchten Acetylens Sorge getragen. Nach 10 Tagen war die größte Menge des Jods in Reaktion getreten. Die langen, nadelförmigen Krystalle wurden auf der Filterplatte von der Mutterlauge getrennt, mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute: 125 g einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse vom Schmp. 73°. Zu den folgenden Versuchen wurde nur durch Sublimation gereinigte Substanz angewandt.

Als Ergänzung der Literaturangaben sei bemerkt, daß die bei der Sublimation sich bildenden, rein weißen, hohlen Krystallnadeln zumeist gerade sind und nur selten eine fadenähnliche Krümmung aufweisen. Sie schmelzen genau bei 73°. In größerer Menge bilden dieselben eine asbestartige, verfilzte Masse, und lassen sich schlecht pulvern. Der Geruch ist eigenartig, scharf, wie er für viele Halogenderivate des Acetylens charakteristisch ist. Die Krystallbegrenzung ist nicht scharf; Doppelbrechung ist schwach. Unlöslich in Wasser, löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, ist das feste Dijodid mit Alkohol-Dämpfen leicht flüchtig und setzt sich bei der Kondensation als eine weiße Masse ab, die aus sehr dünnen, kurzen Nadelchen besteht.

Das flüssige Dijodid wurde nach Keiser¹⁾ durch Einwirkung von Acetylen auf Jod bei 150—160° erhalten. Ausbeute: 34% eines völlig gereinigten Produktes vom Sdp. 185°.

Einwirkung von Magnesium auf die Acetylendijodide.

4.0864 g festes Acetylendijodid wurden in 40ccm absolut wasserfreiem Äther gelöst und in einem Rundkolben mit 0.8 g reinem Magnesium in Drahtform von 0.5—1.0 cm Länge zusammengegeben, das vorher durch Schütteln in Joddämpfen aktiviert worden war. Der Kolben mit daraufstehendem Rückflußkühler war mit einem Glasrohr verbunden, welches das entstandene Acetylen durch mehrere mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung beschickte Waschflaschen (vor Lichtzutritt geschützt) leitete. Nach Erwärmen auf dem Wasserbade setzte sofort eine lebhafte Reaktion ein. Während derselben wurde zur quantitativen Überführung des Acetylens in die Silberlösung ein mäßiger Strom absolut trockner Luft durch die Apparate geleitet, der nach Beendigung der Reaktion (8 Stdn.) noch 2 Stdn. unterhalten wurde.

Die Bestimmung des Jods im gebildeten Magnesiumjodid ergab 3.747 g (ber. 3.707 g), die des Magnesiums 0.3588 (ber. 0.355 g).

Zur Bestimmung des Acetylens wurde das in den vorgeschalteten Flaschen gebildete Acetylen Silber abgesaugt, mit Salzsäure behandelt und die Menge des entstandenen Chlorsilbers bestimmt:

AgCl. Ber. 4.186 g. Gef. 4.130 g.

¹⁾ Am. 21, 261 [1899].

Einwirkung von Kalium auf 1.2-Dijod-äthenen.

In absolut-ätherischer Lösung wurden 10 g festes 1.2-Dijod-äthen mit einem Überschuß von fein zerteiltem Kalium versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion setzte sofort ein und war nach 2 Tagen beendet, wobei das Dijodid vollkommen in Acetylen und Jod unter Bildung von Jodkalium aufgespalten worden war. Nach dem Filtrieren verdunstete der Äther bei Zimmertemperatur, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Während der Reaktion wurde vorübergehend der Geruch nach dem später beschriebenen *asymm.* 1.1-Dijod-äthen bemerkt.

Einwirkung von Natrium auf die 1.2-Dijod-äthene.

30 g festes 1.2-Dijod-äthen wurden in 70 ccm wasserfreiem Äther gelöst und mit einem Überschuß von fein zerschütteltem Natrium (15 g) versetzt. Da die langsam einsetzende Reaktion durch einen Überzug des Natriums mit Jodnatrium erschwert wurde, wurde in Zeitabständen von 3 Tagen je 1—2 g frisches Natrium hinzugegeben und nach 21-tägiger Einwirkung filtriert. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers hinterblieb das *asymm.* 1.1-Dijod-äthen in weißen Krystallblättchen, die mit trockenem Natriumsulfat gemischt und bei einer Temperatur unter 45° sublimiert wurden. Die Ausbeute betrug 14 g. Es wurden mehrere Versuche in gleicher Weise vorgenommen, bei denen auch das durch die Reaktion freiwerdende Acetylen in ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und zum anderen Male in Kupferchlorür-Lösung zur quantitativen Bestimmung geleitet wurde.

Bei Anwendung des flüssigen Dijodids wurde ebenso verfahren. Es traten dieselben Erscheinungen zuage, doch spielten sie sich in wesentlich kürzerer Zeit — bis zu drei Tagen — ab. Auch hier betrug die Ausbeute rund 50% des als Ausgangsmaterial angewandten Isomeren.

0.1309 g Sbst.: 0.0405 g CO₂, 0.0074 g H₂O.

C₂H₂J₂ Ber. C 8.57, H 0.72, J 90.7.

Gef. » 8.44, » 0.63, » 90.86.

Das sehr flüchtige 1.1-Dijod-äthen, CH₂:CJ₂, bildet sublimiert weiße Krystalle, die sich in Form von Stachelwalzen bzw. von fiederförmigen Krystallen ansetzen. Aus Lösungen krystallisiert, bilden sich Aggregate. Das Sublimat zerfällt sehr leicht in ein amorphes, weißes Pulver. Der Geruch ist durchdringend und höchst widerlich, reizt die Tränendrüsen heftig. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, dagegen unlöslich in Wasser. Schmp. 56°.

Substitution von Jod durch Brom.

Eine Lösung von 7.75 g sublimiertem 1.1-Dijod-äthen in Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 4.4 g Brom zunächst einige Stunden der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt und hierauf noch $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußküller gekocht. Die anfangs dunkelbraune Lösung war nunmehr durch Jod-Abscheidung tief violett gefärbt. Nach dem Erkalten wurde sie im Scheidetrichter vorsichtig mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, bis zur Entfärbung des freien Jods kräftig geschüttelt und von der wässrigen Tetraethionat-Lösung getrennt. Nach dem Abtrennen und Trocknen mit Calciumchlorid hinterblieb bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels das polymerisierte *asymm.* Acetylen-dibromid als gelbliche Kry stallmasse, die durch Sublimation in Form gelblicher Krystallblättchen von schwachem, nicht unangenehmem Geruch rein erhalten wurde. Schmp. 90°. Ausbeute 6.4 g.

0.146 g Sbst.: 0.00687 g CO₂, 0.116 g H₂O, 0.2161 g Sbst.: 0.0138 g AgBr.
 $C_2H_2Br_2$. Ber. C 12.92, H 1.08, Br 86.0.
 Gef. » 12.85, » 1.12, » 86.15.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1007 g Sbst. in 13.663 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0.102°.

Mol.-Gew. Ber. 371.87. Gef. 361.

In den vereinigten wässrigen Rückständen wurde die Menge des Jods nach den üblichen Methoden bestimmt.

Ber. 7.08 g Jod. Gef. 6.85 g Jod.

Eine Lösung von 4.0 g des eben beschriebenen *asymm.* Acetylendibromids in Tetrachlorkohlenstoff wurde mehrere Stunden mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade behandelt. Nach Bindung des nicht verbrauchten Broms mit verd. Natronlauge resultierte das in der Literatur beschriebene *asymm.* Acetylen-tetrabromid als bräunliche, ölige Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 5.8 g.

0.1627 g Sbst.: 0.0100 g CO₂, 0.0085 g H₂O; — 0.1856 g Sbst.: 0.0103 g Ag Br.

$C_2H_2Br_4$. Ber. C 6.95, H 0.58, Br 92.18.
 Gef. » 6.87, » 0.66, » 92.52.

Mol.-Gew.-Best.: 0.2852 g Sbst. in 13.56 g Benzol: Gefrierpks.-Erniedrig. 0.297°.

Mol.-Gew. Ber. 345.855, Gef. 354.

Substitution und Addition von Brom.

5.0 g 1.1-Dijod-äthen in 25 g Tetrachlorkohlenstoff wurden mit einem Überschuß von Brom (9.0 g) zunächst 8 Stdn. am Rückfluß-

kühler gekocht und darauf 2 Stdn. unter häufigem Umschütteln dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, wobei die Farbe der Mischung von dunkelbraun in tief violett umschlug. Nachdem das in Freiheit gesetzte Jod und das nicht verbrauchte Brom durch mehrmaliges Schütteln mit verd. Natronlauge entfernt worden waren, hinterließ die mit Calciumchlorid getrocknete Lösung beim Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum das Acetylidentetra bromid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_3$, als schwach bräunliche, ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 5.4 g. Sie benetzt das Glas kaum, ihr schwach ätherischer Geruch erinnert an Naphthalin. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck trat ab 175° Zersetzung ein, die bei 215° unter Verkohlung sowie Abscheidung von Brom und Bromwasserstoff vollständig wurde. Die Siedepunktsbestimmung wurde deshalb unter vermindertem Druck im Vakuum nach Siwoloboff vorgenommen. Sdp. 107° .

0.1416 g Sbst.: 0.0358 g CO_2 , 0.0078 g H_2O : — 0.2053 g Sbst.: 0.0445 g Ag Br.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$. Ber. C 6.95, H 0.58, Br 92.48.
Gef. » 6.91, » 0.62, » 92.39.

Mol.-Gew.-Best.: 0.115 g Sbst. in 13.7275 g Benzol: Gefrierpkts.-Erniedrig. 0.125° .

Mol.-Gew. Ber. 315.85, Gef. 335.

Substitution und Addition von Chlor.

Ein mäßiger Strom von getrocknetem und gereinigtem Chlor wurde im direkten Sonnenlicht in eine Lösung von 7.0 g 1.1-Dijodäthen in Tetrachlorkohlenstoff geleitet. Die Farbe der Lösung ging unter Ausscheidung von Jodtrichlorid von violett allmählich in braun über und wurde schließlich hellgelb. Nach 8 Stdn. war die Reaktion beendet. Nach dem Abfiltrieren des Jodtrichlorids und Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs blieb eine gelbrötliche, ölige Flüssigkeit zurück, die durch Schütteln mit verd. Natronlauge von gelöstem Chlor befreit wurde. Nach Abtrennen und Trocknen hinterblieben 4.0 g des Acetylidentetrachlorids, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$, vom Sdp. 135° .

0.1824 g Sbst.: 0.0956 g CO_2 , 0.0208 g H_2O : — 0.1413 g Sbst.: 0.0483 g Ag Cl.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. Ber. C 14.30, H 1.20, Cl 84.52.
Gef. » 14.29, » 1.28, » 84.58.

Mol.-Gew.-Best.: 0.2668 g Sbst. in 12.798 g Benzol: Gefrierpkts.-Erniedrig. 0.595° .

Mol.-Gew. Ber. 167.82, Gef. 175.

Einwirkung von Kalium und Magnesium auf CH₂:CJ₂.

Analog den Versuchen der Einwirkung von Metallen auf die 1.2-Dijod-äthene wurden 4.92 g 1.1-Dijod-äthenen in absolut-ätherischer Lösung mit feinverteiltem Kalium mäßig erhitzt. Das entweichende Acetylen wurde auch hier in ammoniakalische Silbernitrat-Lösung quantitativ übergeführt. Nach Zersetzung des Acetylsilbers mit verd. Salzsäure = 3.176 g Ag Cl (ber. 3.282 g).

In ähnlicher Weise ergab der Versuch mit aktiviertem Magnesium eine quantitative Zersetzung des 1.1-Dijod-äthens.

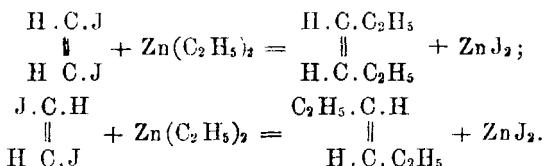
Bestrahlungs-dauer Stdn.	"/ ₁₀₀ - Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Ausgeschiedenes Jod	
		g	%
<i>trans</i> -1.2-Dijod-äthen.			
1/2	10	0.0127	14.0
3/4	14	0.0178	19.6
1	17	0.0216	23.0
2	25.5	0.0324	35.7
3	34	0.0440	48.5
4	42	0.0534	58.9
5	50	0.0635	70.5
6	57	0.0724	79.8
7	64	0.0813	89.6
8	69	0.0876	96.6
8 ^{1/2}	71	0.0907	100.0
1.1-Dijod-äthen.			
1/2	5	0.0064	7.0
3/4	7	0.0089	9.8
1	8.5	0.0108	11.9
2	14	0.0178	19.6
3	20	0.0254	28.0
4	27.5	0.0352	38.8
5	35	0.0445	49.0
6	42	0.0534	58.9
7	49	0.0622	68.5
8	56	0.0711	78.4
9	62	0.0787	86.7
10	68	0.0864	95.3
10 ^{1/2}	71.4	0.0907	100.0
<i>cis</i> -1.2-Dijod-äthen.			
1/2	6	0.00762	7.6
3/4	7.5	0.00953	10.5
1	9.6	0.01206	13.3
2	17	0.0216	23.8
3	23	0.0292	32.2
4	29.5	0.0375	41.3
5	37	0.0469	57.7
6	45	0.0571	62.9
7	52	0.0660	72.7
8	59	0.0749	82.6
9	66	0.0838	92.4
10	71.4	0.0907	100.9

Einwirkung des ultravioletten Lichts auf die
3 isomeren Dijod-äthene.

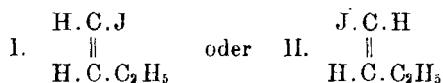
In Cuvetten von Quarzglas wurden Lösungen von 0.1 g (quantitativ gewogen) der 3 Isomeren in 3 ccm wasserfreiem Äther den Strahlen einer Heraeus-Quarzlampe ausgesetzt. Der Abstand der Cuvetten von der Lichtquelle betrug stets 30 cm, die Temperatur der ätherischen Lösung blieb konstant bei 23°. Die Jod-Abseheidung machte sich bei allen Versuchen schon nach 5—10 Min. bemerkbar. Die Menge des ausgeschiedenen Jods wurde in jeweils in genau gleicher Weise neu angesetzten Versuchen durch Titration mit $n/100$ -Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt (vgl. die Tabelle auf S. 259).

Einwirkung von Zinkäthyl auf die *cis-trans*-isomeren Dijod-äthene. (Mitbearbeitet von F. Schweitzer.)

Bei der Umsetzung der *cis-trans*-isomeren Dijod-äthene mit Zinkäthyl wurde die Bildung von zwei isomeren Diäthyl-äthenen (Hexenen) erwartet:



Es zeigte sich jedoch, daß nur ein Jodatom durch den Äthylrest ersetzt wurde und ein Körper entstand von der empirischen Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{J}$ und der Konstitution:

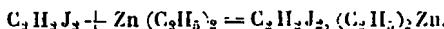


Diese Umsetzung ließ sich in befriedigender Weise nur unter Zuhilfenahme des Sonnenlichtes erreichen, während beim Erhitzen im Einschlußrohr die Reaktion nur eingeleitet wurde.

Aus dem Reaktionsprodukt konnte eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch abgetrennt werden, die sich bei längerein Stehenlassen am Licht unter Ausscheidung von Jod dunkel färbte. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung des neuen Körpers (Sdp. 127—128°) ergaben die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_7\text{J}$ eines 1-Jod-butens-(1) von der nach der Bildung aus festem Dijod-äthen sich ergebenden Konstitution II. Bekannt ist 1-Jod-buten-(2) (Crotyljodid) $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{J}$ vom Sdp. 132—133° (E. Cha-

ron¹). Daß bei der Einwirkung des Zinkäthyls eine Umlagerung zu diesem Körper nicht eingetreten ist, bewies nicht nur die Verschiedenheit der Siedepunkte, sondern auch die weiter unten geschilderte Überführung des 1-Jod-butens-(1) in das Octadien-3,5.

Die Reaktion verläuft, analog den schon bekannten Bildungsweisen homologer Kohlenwasserstoffe mittels Zinkäthyls, in zwei Phasen:



Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser trat Spaltung ein:



Die Reaktionsprodukte konnten sämtlich nachgewiesen werden.

Bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf das flüssige Dijod-äthen, wobei die Versuchsbedingungen und Mengenverhältnisse die gleichen waren, sollte man in analoger Weise ein isomeres 1-Jod-butene-(1) erwarten. Es ließen sich aber zwei jodierte Butene isolieren und zwar in größerer Ausbeute das bei 127—128° siedende, eben beschriebene und in geringerer Menge ein bei 168° siedender Anteil von gleicher Zusammensetzung. Die Reaktion ist nach unserer Ansicht ebenso verlaufen wie beim festen Dijod-äthen, nur ist eine Umlagerung der *cis*-Form in die *trans*-Formenbenachgegangen. Derartige Umlagerungen aus der maleinoiden in die fumaroiden Form und umgekehrt durch Einwirkung der ultravioletten Strahlen des Lichtes sind bekannt²). Dem bei 168° siedenden Isomeren $\text{C}_4\text{H}_7\text{J}$ muß seiner Bildung nach die *cis*-Form I zugeschrieben werden.

Das 1-Jod-butene-(1) wurde unter Verwendung eines Überschusses von Brom in ein Tribrom-butane von schwachgelblicher Farbe und charakteristischem Geruch übergeführt. Letzteres siedet unter teilweiser Zersetzung bei 158° unter normalem Druck, (98° bei 25 mm). Die der Brom-Addition vorausgegangene Substitution war an der tiefvioletten Färbung des als Lösungsmittel benutzten Tetrachlorkohlenstoffs zu erkennen.

Es sind bisher 5 Tribrom-butane bekannt:

1.2.2-Tribrom-butane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$, Sdp.₁₀ 112—115° (Reboul)³;

1.2.3-Tribrom-butane, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, Sdp.₂₁ 113—114° (Charon)⁴;

1.2.4-Tribrom-butane, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, Sdp.₁₃ 112—113° (Leoplaud)⁵;

¹) A. ch. [7] 17, 265; C. 1899, II, 89.

²) z. B. B. 36, 4247 [1903], 42, 4870 [1909].

³) C. r. 118, 592 [1901]. ⁴) A. ch. [7] 17, 239 [1899].

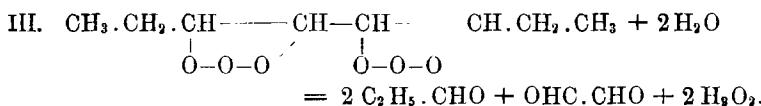
⁵) C. r. 146, 1035 [1908].

1,3,3-Tribrom-bután, $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, Sdp. 174–185° (Demjanow¹⁾;

2,2,3-Tribrom-butau, $\text{CH}_3\text{CHBr}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$, Sdp. 204–208° (Wislicenus und Hötzl²⁾).

Nach seiner Bildungsweise muß das von uns hergestellte Tribrom-butan das 1.1.2-Tribrom-but an, $\text{CHBr}_2\text{CHBr}\text{CH}_2\text{CH}_3$, sein.

Nach 3-tägiger Einwirkung von Natrium auf das 1-Jod-but-en-(1) blieb nach dem Abdestillieren des Äthers eine gelblich gefärbte, schwach lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 138—140° mit dem charakteristischen Geruch der höheren Paraffine zurück, der nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel C₈H₁₄ zukommt. Wenn die dem 1-Jod-but-en-(1) zugeschriebene Strukturformel JCH:CH.CHI₂CH₃ richtig ist, so müßte sich ein Octadien-3,5, CH₃.CH₂.CH:CH.CH:CH.CHI₂CH₃, gebildet haben. Die Einwirkung des Ozons mußte ein Diozonid erzeugen, ähnlich wie Harries³⁾ bei einem isomeren Octadien C₈H₁₁, dem Dimethylhexadien, ein Diozonid erhalten hat. Nach 3-stündiger Einwirkung des Ozons auf das gefundene Octadien in Tetrachlorkohlenstoff wurde ein gelblich rotes, dickflüssiges Öl erhalten, auf dessen Analyse infolge seiner explosiven Eigenschaften verzichtet wurde. Seine Konstitution ließ sich jedoch aus den beim Kochen mit Wasser entstehenden Spaltprodukten feststellen. Es konnten durch geeignete Reaktionen einwandfrei Glyoxal, Propionaldehyd, Wasserstoffperoxyd und durch Erhitzen der Aldehyde mit Salpetersäure Oxalsäure und Propionsäure nachgewiesen werden. Auf Grund dieser Spaltung kann dem Diozonid nur die Formel III und dem Octadien dementsprechend nur die Konstitution des Octadiens-3,5 zukommen:



Aus der auf diesem Wege einwandfrei festgestellten Konstitutionsformel für das Octadien-3,5 folgt dann weiterhin mit Sicherheit für das 1-Jod-butene-(1) vom Sdp. 127—128° die Struktur $\text{J} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, und für das aus diesem erhaltene Tribromprodukt die Formel $\text{CHBr}_2 \cdot (\text{HBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$ die eines 1,1,2-Tribrombutans.

Die häufig beobachtete Umlagerung des flüssigen Dijod-äthens in das feste legte die Frage nahe, ob nicht eine umgekehrte Re-

¹⁾ C. 1902, I 1277. ²⁾ A. 250, 237 [1899]. ³⁾ A. 343, 367 [1905].

aktion, also die Überführung der *trans*-Form in die *cis*-Form, möglich ist. In der Tat konnten wir feststellen, daß das feste 1.2-Dijod-äthen bei vorsichtigem Erhitzen auf 190° innerhalb 6 Stdn. zu 45% in das flüssige 1.2-Dijod-äthen übergeht, während gleichzeitig eine geringe Zersetzung unter Jod-Abscheidung eintritt. Es findet also nicht nur eine Umlagerung der *cis*-Form in die *trans*-Form durch die Wirkung des Lichtes statt, sondern es kann auch umgekehrt beim Erhitzen unter Druck, eine solche der *trans*- in die *cis*-Form erreicht werden. Gegenüber der Methode von Keiser hat diese Herstellungsweise des flüssigen 1.2-Dijod-äthens in Anbetracht der leichten Gewinnung des festen Isomeren den Vorzug der Einfachheit und besseren Ausbeute.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Zinkäthyl auf das feste 1.2-Dijod-äthen.

10 g Zinkäthyl (in Kugelchen) wurden mit 22.7 g festem Dijod-äthen, durch Sublimation gereinigt, in 50 ccm wasserfreiem Äther im Einschmelzrohr zusammengebracht, das unter Eiskühlung zugeschmolzen wurde. Nach Zertrümmerung der Kugelchen wurde die Röhre zunächst in der Wasserbad-Kanone einen Tag erhitzt, bis durch Bildung eines geringen Niederschlages von Zinkjodid der Beginn einer Reaktion sich bemerkbar machte, dann dem Sonnenlichte ausgesetzt. Durch häufiges Umschütteln wurde die Reaktion befördert, wobei die Glassplitter die an der Glaswand sich absetzende weiße Masse mechanisch entfernten. Nach 8-wöchentlicher Versuchsdauer wurde der Röhreninhalt in Eiswasser gegeben, wobei unter lebhaftem Entweichen von Äthan und Bildung eines weißen Niederschlags von Zinkjodid und Zinkhydroxyd ein starker, an Rettig erinnernder Geruch auftrat. Nach dem Abfiltrieren wurden Filtrat und Niederschlag ausgeäthert, die beiden Äther-Auszüge vereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Schwefelsäure-Bad stieg die Temperatur sehr rasch von 50° ab und stellte sich erst wieder bei 125° ein, dann ging der Hauptanteil des entstandenen Produktes zwischen 127--128° konstant über als eine ölige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, während ein geringer, fester Bestandteil zurückblieb, der nicht näher untersucht wurde. Die Ausbeute betrug 1.4 g oder 30% der Theorie.

0.1438 g Sbst.: 0.1391 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1406 g Sbst.: 0.1809 g AgJ.
 C_4H_7J . Ber. C 26.39, H 3.88, J 69.71.
 Gef. » 26.38, » 3.99, » 69.55.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde durch Bestimmung der Gefrierpunktterniedrigung in Benzol, das den Körper gut löst, ausgeführt. 0.1177 g Substanz in 10.7753 g Benzol (thiophenfrei) ergaben eine Depression von 0.29° im Mittel, und 0.2028 g Substanz eine solche von 0.499°; hieraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 183.8 bzw. 183.4, während für C_4H_7J sich 182 berechnet.

Das 1-Jod-but-en-(1), J. ClI:CH.ClII, ClI₂, ist eine schwach-gelbliche Flüssigkeit. Beim Stehen am Licht färbt sie sich allmählich durch ausgeschiedenes Jod gelbrot bis violett. Sdp. 127—128°, Sdp.₂₀ 57°. Über 140° Zersetzung unter Jod-Abscheidung. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Einwirkung von Zinkäthyl auf das flüssige 1.2-Dijod-äthen.

In absolut-ätherischer Lösung wurden im Einschmelzrohr 22.67 g flüssiges 1.2-Dijod-äthen (*cis*-Form) mit 10 g Zinkäthyl (in Kugelchen) zusammengegeben. Nach 8-wöchentlicher Einwirkung des Sonnenlichtes ergab sich nach der oben beschriebenen Aufarbeitung des Röhreninhaltes ein öliger Rückstand, der in zwei Fraktionen, 127° und 168°, zerlegt wurde. Sie wurden mit Quecksilber geschüttelt und durch Vakuum-Destillation gereinigt. Ausbeute: 3.5 g bzw. 0.5 g.

0.3940 g Sbst. (Sdp. 127°): 0.3809 g CO₂, 0.1353 g H₂O. — 0.2162 g Sbst. · 0.3172 AgJ.

C_4H_7J . Ber. C 26.39, H 3.88, J 69.71.

Gef. » 26.41, » 3.85, » 69.64.

0.2653 g Sbst. (Sdp. 168°): 0.2556 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.2331 g Sbst. · 0.2999 g J.

C_4H_7J . Ber. C 26.39, H 3.88, J 69.74.

Gef. » 26.28, » 3.97, » 69.56.

Substitution und Addition durch Brom.

1.5 g des 1-Jod-but-en-(1) wurden in 10 g Tetrachlorkohlenstoff mit einem Überschuß von Brom (2 g) 6 Std. unter Umschütteln dem Sonnenlichte ausgesetzt und dann 2 Std. am Rückflußkühler gekocht. Die anfänglich braunrote Lösung färbte sich im Laufe der Einwirkung des Broms tief dunkelviolet. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit sehr verdünnter Natronlauge zur Bindung des Jods und überschüssigen Broms mehrmals ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abfiltrieren hinterblieb nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von scharfem, an Campher erinnernden Geruch. Ausbeute 1.6 g; beim Erhitzen

auf höhere Temperatur unter gewöhnlichem Druck färbte sich die Flüssigkeit dunkel, wurde über 220° undurchsichtig und zersetzte sich unter Abscheidung von Brom. Sdp. 14 98°.

Wie Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung bestätigen, liegt das 1.1.2-Tribrom-butän $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ vor:

0.2131 g Sbst.: 0.1258 g CO_2 , 0.0171 g H_2O . — 0.1532 g Sbst.: 0.2920 g Ag Br.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$. Ber. C 16.29, H 2.39, Br 81.32.

Gef. » 16.08, » 2.47, » 81.11.

0.2157 g Sbst. in 13.626 g Benzol: Gefrierpunktsdepression im Mittel 0.266°. Mol.-Gew. ber. 291.8, gef. 298.

Einwirkung von Natrium auf 1-Jod-buten-(1).

3 g 1-Jod-buten-(1) wurden in 20 ccm wasserfreiem Äther mit zerschütteltem Natrium (2 g) versetzt. Nach 3-tägiger Einwirkung unter öfterer Zugabe frischen Natriums war die Reaktion beendet. Nach Abfiltrieren des NaJ und Abdampfen des Äthers hinterblieb das Oktadien-3.5, C_8H_{14} , als eine bei 138—40° siedende farblose Flüssigkeit. Ausbeute 88% = 1.6 g. Schwach lichtbrechend, an Lichte allmählich gelblich werdend, löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.0253 g Sbst.: 0.0806 g CO_2 , 0.0297 g H_2O . — 0.1053 g Sbst. 0.3356 g CO_2 , 0.1229 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.09. H 12.91.

Gef. » 86.80, 86.95. » 13.13, 13.06.

0.2098 g Substanz in 11.9254 g Benzol (thiophenfrei): Gefrierpks.-Depression 0.750° im Mittel.

Mol.-Gew. Ber. 116. Gef. 110.

Einwirkung von Ozon auf das Octadien-3.5.

1.5 g Octadien wurden in ca. 50 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff unter sorgfältiger Kühlung in Kältemischung 3 Std. nach den von Harries gegebenen Vorschriften mit Ozon behandelt, wobei sich ein gelblich-rotes, dickflüssiges Öl bildete. Nach Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum-Exsiccator wurde das Ozonit $\frac{1}{2}$ Stde. mit Wasser gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. In der stechend riechenden Flüssigkeit, auf der einige Öltropfen schwammen, konnte mit Chromsäure-Lösung Wasserstoffperoxyd durch die tiefdunkelblaue Färbung der Perchromatsäure nachgewiesen werden. Durch Zusammengeben von Nitroprussidnatrium und Piperidin mit einigen Tropfen der stark verd. Lösung entstand eine nur für Propionaldehyd charak-

teristische grüne Färbung (nach Lewin¹), in einem anderen Teil der Flüssigkeit mit salzaurem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung sofort ein farbloses Öl, das gleichfalls auf Propionaldehyd schließen ließ. An dem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, die schon in der Kälte sofort reduziert wurde, war auch die Anwesenheit eines Dialdehyds zu erkennen, der sich durch die Herstellung des Phenyl-hydrazons nach E. Fischer²) als Glyoxal identifizieren ließ. Das aus heißem Alkohol umkristallisierte Hydrazon $C_2H_2[N.NH.C_6H_5]_2$ hatte den Schmp. 169° und war in Wasser, Alkalien und verd. Säuren unlöslich.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Rest der wässrigen Lösung durch Kochen mit Salpetersäure oxydiert, wodurch sich Oxalsäure (nachgewiesen als Ca-Salz) und Propionsäure bildeten. Letztere wurde als Bariumsalz und in Form des Doppelsalzes aus Bariumacetat und Bariumpropionat nach Fritz³) identifiziert.

Umlagerung des festen 1.2-Dijod-äthen in die flüssige *cis*-Form.

20 g festes sublimiertes 1.2-Dijod-äthen wurden im Einschmelzrohr zunächst im Sandbade auf 80° erwärmt; das bei dieser Temperatur geschmolzene Dijod-äthen wurde bei Abkühlung wieder fest. Nun wurde im Bombenofen die Temperatur um je 10° gesteigert bis 180° . Bei Erreichung der Siedetemperatur des flüssigen Dijod-äthen von 185° waren an den Glaswänden einige Öltropfen bemerkbar, während bei einer Temperatur von 190° sich eine beträchtliche Menge eines durch geringe Jod-Ausscheidung dunkel gefärbten Öles gebildet hatte. Da auch bei höherer Temperatur bis auf 240° die Menge des flüssigen Anteiles sich nicht erheblich vermehrte, wurde nunmehr das Gemenge von festem und flüssigem Dijod-äthen nach der Methode von Keiser getrennt. Nach Abpressen des flüssigen Anteiles auf der Filterplatte ließ sich das feste Dijod-äthen mit 50-proz. Alkohol, in welchem das flüssige Dijod-äthen löslich ist, auswaschen, wobei sich im Filtrat noch geringe Mengen des festen Isomeren abschieden, die mit dem Rückstande vereinigt und aus heißem Alkohol umkristallisiert wurden. Durch starkes Verdünnen des 50-proz. Alkohols mit Wasser schied sich das flüssige Dijod-äthen als Öl aus, das im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ließ sich dieses durch mehrmaliges Abkühlen in einer Kältemischung und

¹⁾ B. 32, 3389 [1899]. ²⁾ B. 17, 884 [1884]. ³⁾ B. 17, 1191 [1884].

darauf folgendes Erwärmen von Resten noch gelösten festen Di-jod-äthens befreien. Nach Schütteln mit wenig Quecksilber zur Beseitigung geringer Spuren anhaftenden Jods hinterblieb bei der Destillation das flüssige 1.2-Dijod-äthen vom Sdp. 185°. Die Ausbeute betrug 9.0 g oder 45% der Theorie.

0.1334 g Sbst.: 0.0415 g CO₂, 0.0079 g H₂O, — 0.2015 g Sbst.: 0.332 g AgJ.
 $C_2H_2J_2$. Ber. C 8.57, H 0.72, J 90.7.
 Gef. » 8.48, » 0.67, » 90.8.

80. H. P. Kaufmann und M. Schneider: Acetylen-Kondensationen, I: Versuche zur Konstitutionsermittlung des Cuprens.

[Mitteilung aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1921.)

Durch pyrogene Einwirkung mit oder ohne katalytische Beeinflussung, können Polymerisations- und Kondensationsreaktionen des Acetylens mit Leichtigkeit erreicht werden. Auf Grund umfangreicher experimenteller Studien über die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen, wobei neben aliphatischen Reaktionsprodukten auch die Bildung aromatischer Körper mit Sicherheit festgestellt wurde, hat der eine¹⁾ von uns darauf hingewiesen, daß auch die Einwirkung elektrischer Energie zu ähnlichen Reaktionen führt.

Wie der Mechanismus der Elektrolyse des Acetylens — daun neben thermischer und strahlender Wirkung der Entladung spielt die spezifisch elektrische eine große Rolle — zu denken ist, steht bei der bis heute noch geringen Kenntnis der Elektrolyse von Gasen dahin. Daß diese eine Lösung der Bindung zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen bewirkt und der nascierende Kohlenstoff unter den veränderten energetischen Verhältnissen völlig andere Reaktionsprodukte ergibt, ist kaum anzunehmen, vielmehr ist es wahrscheinlicher, daß die Spaltung zunächst an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung angreift. Die nähere Untersuchung der Produkte könnte wichtige Rückschlüsse über die Einwirkung elektrischer Energie auf die mehrfache Bindung organischer Stoffe vermitteln, doch sind die dahinzielenden Versuche infolge unzureichender apparativer Hilfsmittel zurzeit ins Stocken geraten.

Vergleicht man die Produkte der Elektrolyse mit denen der pyrogenen Einwirkung, so fällt bei letzteren vor allem der geringere Energie-Inhalt auf. Leicht zersetzbare und sogar schwach explosive Reaktionsprodukte, wie bei ersteren, entstehen nicht, was

¹⁾ A. 417, 34 [1918].