

Phosphatmengen dient der gesamte Niederschlag, nachdem er in wenigen Tropfen Salzsäure gelöst wurde, zur colorimetrischen Phosphorsäure-Bestimmung.

Der Umrechnung von gefundener Phosphorsäure in gesuchte Metallmenge, beispielsweise Lanthan, legt man die Beziehungen zugrunde: 100 mg La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O bzw. 32.08 mg La<sup>+++</sup> entsprechen 54.03 mg LaPO<sub>4</sub> oder 16.407 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Man erhält demnach aus der gefundenen Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch Multiplikation mit dem Faktor 1.955 jeweils die gesuchte Menge La<sup>+++</sup>.

## 206. Erwin Ott: Über das Dichloracetylen, III. Mitteil.\*): Darstellung und einige Vorlesungsversuche mit der gefahrlos zu handhabenden Molekülverbindung mit Äther.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule in Stuttgart.]  
(Eingegangen am 26. September 1942.)

In den letzten 15 Jahren ist das Dichloracetylen im Hinblick auf seine ungewöhnlich große Reaktionsfähigkeit von einer großen Anzahl meiner Mitarbeiter, deren Anteil in den folgenden Mitteilungen zum Ausdruck kommt, viele hundertmal dargestellt und nach allen Richtungen hin untersucht worden. Das Gesamtergebnis kann durch die Feststellung zusammengefaßt werden, daß weder das Dibrom- und noch weniger das Dijodacetylen in ihrer Reaktionsfähigkeit dem Dichloracetylen zur Seite gestellt werden können. Aber auch das Monochloracetylen und das Phenylchloracetylen stehen in dieser Hinsicht weit hinter<sup>1)</sup> dem Dichloracetylen zurück, das damit als das bei weitem reaktionsfähigste aller bekannten Acetylene erscheint.

Die zuerst von meinem Mitarbeiter W. Ottemeyer<sup>2)</sup> mitgeteilte Darstellungsmethode aus Trichloräthylen und Ätzkali, die sich seither durchaus bewährt hat, wurde von L. Metz<sup>3)</sup> als zu gefährlich bezeichnet. Zusammen mit der von mir in der I. Mitteilung erwähnten Warnung von J. Böeseken vor den Gefahren beim Arbeiten mit Dichloracetylen hat diese erneute Warnung meinen Mitarbeitern die völlig ungestörte Bearbeitung des interessanten Arbeitsgebietes während des vergangenen Jahrzehnts gesichert und ihnen allen Gelegenheit gegeben, in zahlreichen Diplomarbeiten und Doktor-dissertationen ihr experimentelles Können zum Abschluß ihres Studiums unter Beweis zu stellen.

Die langjährigen Erfahrungen bei den vielen Darstellungen haben ergeben, daß man bei vorsichtigem Arbeiten auch ohne Verwendung von Äther in der früher beschriebenen Weise Dichloracetylen darstellen kann, und daß Entzündungen im Reaktionsrohr nur bei ganz unvorsichtigem, zu schnellem und unregelmäßigem Zutropfen des Trichloräthylens auftreten und im übrigen nur zu recht harmlosen Verpuffungen führen. Um aber auch Anfängern ein völlig gefahrloses Arbeiten zu ermöglichen, wird im folgenden auf die schon in der letzten Mitteilung erwähnte Darstellungsweise bei Gegenwart von Äther zurückgegriffen. Um ihre völlige Gefahrlosigkeit

\* ) I. Mitteil.: B. 63, 1941 [1930]; II. Mitteil.: B. 64, 1324 [1931].

<sup>1)</sup> Vergl. dazu die nachfolgenden Mitteilungen IV und VI.

<sup>2)</sup> Dissertat. Münster 1926 (D 6).

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 135, 142 [1932].

unter Beweis zu stellen, hat während eines zusammenfassenden Vortrags, den ich am 28. April 1939 auf Einladung des Werkes Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A.-G. vor den Fachgenossen des Werkes gehalten habe, der in unserem Institut als Laborant ausgebildete Hausverwalter Klingler selbständig etwa 50 g Dichloracetylen dargestellt, die in Form der Ätherverbindung durch fraktionierte Destillation gereinigt und zu den nachfolgend beschriebenen Vorlesungsversuchen verwendet wurden. Ich hatte dabei den Eindruck, mehrere hundert sehr kritisch beobachtender Fachgenossen davon überzeugt zu haben, daß es sich mit dieser durch ihre sehr große Reaktionsfähigkeit interessanten Verbindung recht gut arbeiten läßt.

### Darstellung.

Zur völlig gefahrlosen Darstellung der Ätherverbindung aus molekularen Mengen von Dichloracetylen und Diäthyläther pflegen wir ein Gemisch von 100 g technischem Trichloräthylen mit 20 g Äther in ein Verdampfungsgefäß eintropfen zu lassen, das auf die konstante Temperatur von 180° erwärmt wird. In einem langsamen Strom von Stickstoff, der aus einer Stahlflasche entnommen werden kann und nicht besonders von einem Rest von einigen Prozenten Sauerstoff befreit zu werden braucht, wird das Gemisch durch ein Reaktionsrohr von 125 cm Länge und 24 mm Durchmesser geleitet, das mit einem Gemisch von 100 g technischem Kaliumhydroxyd in Schuppen mit 50 g Ätzkalk in einer Körnung von 3—4 mm beschickt ist und das in einem elektrisch geheizten Ofen auf 130° erhitzt wird. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zur Vergrößerung der Oberfläche durch die ganze Schichtlänge noch 4 Glasstäbe von 7 mm Durchmesser einzulegen. Der Zusatz des gebrannten Kalks ist zur Aufnahme des bei der Reaktion gebildeten Wassers zweckmäßig, das sonst das Kaliumhydroxyd zum allmählichen Zerfließen bringen und damit seine Oberfläche stark verkleinern würde. Es ist sehr bemerkenswert, daß sich das Kaliumhydroxyd bei dieser Reaktion nicht durch Natriumhydroxyd ersetzen läßt, da nur noch bei 2 anderen Reaktionen, nämlich der Darstellung von Oxalsäure durch Schmelzen von Sägespänen mit Kaliumhydroxyd, wobei Äztnatrium ganz unzureichende Ausbeuten liefert, und bei der Verwendung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese zur Darstellung von *p*-Oxybenzoësäure Kaliumhydroxyd nicht durch Natriumhydroxyd ersetzt werden kann. Der Verdampfungsapparat ist durch einen Glasschliff in das Reaktionsrohr eingesetzt. Um eine Kondensation von Trichloräthylen beim Schliff zu verhindern, legt man auf das Wegstück vom Verdampfungsapparat zum Reaktionsrohr einen Bleiblechstreifen, der mit seinem unteren Ende in das auf 180° geheizte Heizbad für den Verdampfungsapparat eintaucht. An seinem Ausgang trägt das Reaktionsrohr einen engen Schliff mit Feder zur Weiterleitung des Reaktionsproduktes in eine mit Eis gekühlte Saugflasche. An die zur Aufnahme des Reaktionsgemisches dienende Saugflasche schließt sich eine mit Äther gefüllte Waschflasche als Abschluß an. Das Nähere ergibt sich aus der Abbild. 1<sup>4).</sup>

Das in der Saugflasche nach Beendigung des Versuches, der 1—1½ Std. erfordert, angesammelte Reaktionsprodukt wird an einer hohen Kolonne

<sup>4)</sup> Diese wurde der Dissertation von Albert Widmann, Stuttgart 1938, entnommen, der sich um die Ausgestaltung der Darstellung verdient gemacht und auch die Bestimmungsmethode zur Gehaltsermittlung ätherischer Lösungen ausgearbeitet hat.

fraktioniert, um Reste von Trichloräthylen abzutrennen, wobei man bis zum Sdp. 34° auffängt. Um nach der Beendigung des Versuchs die Apparatur gefahrlos auseinandernehmen zu können, tropft man nach dem Übertrieben

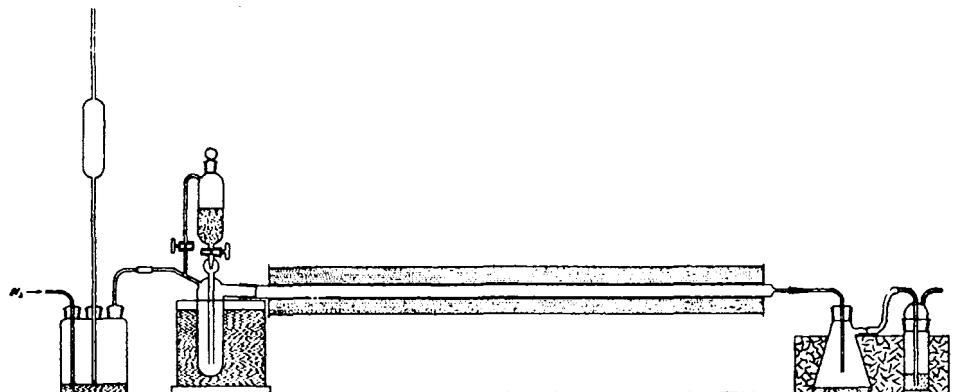


Abbildung 1. Apparatur zur Darstellung von Dichloracetylen.

der Trichloräthylen-Äther-Mischung 5 g Äther zum Nachspülen in den Verdampfungsapparat, wodurch alle Reste von Dichloracetylen in die Vorlage übergetrieben werden. Im Rückstand bleiben Trichloräthylen, das durch Weiterfraktionierung zurückgewonnen werden kann, und kleine Mengen der beiden Ätherverbindungen, von denen sich die bei 130° siedende als 1,2-Dichlor-1-äthoxy-buten-(1) erwiesen hat:  $C_2H_5\cdot CCl\cdot CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ .

Die auf diese Weise erhaltene äther. Lösung enthält durchweg 60—65 g Dichloracetylen in 100ccm. Das entspricht einem Gehalt von 57—62 Gew.-Proz., während sich für die Verbindung aus 1 Mol. Dichloracetylen und 1 Mol. Diäthyläther 56 Gew.-Proz. berechnen. Lösungen dieser Konzentration, die also nahe an der Zusammensetzung der Molekülverbindung liegt, sind nicht autoxydabel und handhabungssicher; sie lassen sich im Kühlschrank bei —10° monatelang ohne starke Veränderung, d. h. Bildung der stabilen Ätherverbindungen, aufbewahren. Nach 5 Monaten zeigte eine so aufbewahrte Lösung nach Beobachtungen von H. Weißenburger<sup>5)</sup> eine Abnahme von nur 2% im Dichloracetylengehalt. Bei Steigerung des Dichloracetylengehalts über 65 Gew.-Proz. hinaus können bei Luftzutritt Explosionen auftreten.

Es ist bereits in der II. Mitteil.\* auf die Giftigkeit des Dichloracetylens hingewiesen worden. Bei unvorsichtigem Arbeiten, insbesondere mit den konz. Ätherlösungen und den noch viel giftigeren Alkyl-chloracetylenen (vergl. VI. Mitteil.), sind von einigen meiner Mitarbeitern auch chronische Vergiftungserscheinungen beobachtet worden, die sich besonders in Abgespanntheit, in schwereren Fällen in Nervenstörungen bis zu vorübergehenden Sehstörungen äußerten. Die Empfindlichkeit scheint individuell sehr verschieden zu sein; die Beschwerden verschwinden nach einiger Zeit allmählich von selbst wieder. Die gewöhnlichen Gasmaskenfilter schützen mit Sicherheit; der intensive Geruch ist überdies in so starker Verdünnung wahr-

<sup>5)</sup> Dissertation. Stuttgart 1939.

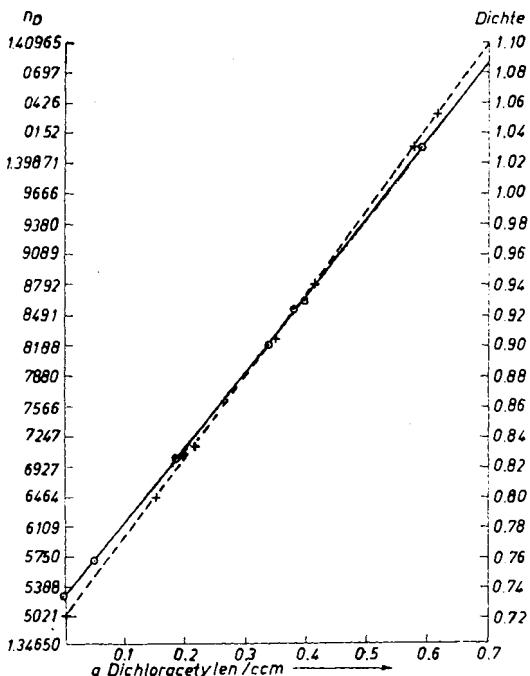
nehmbar, daß Schädigungen nur bei sehr unvorsichtigem Umgehen mit der Verbindung eintreten können.

### Bestimmung des Gehalts ätherischer Lösungen.

Unter der Voraussetzung, daß unverändertes Trichloräthylen durch sehr sorgfältige Fraktionierung an der Kolonne völlig abgetrennt worden ist, kann der Gehalt von ätherischen Dichloracetylen-Lösungen schnell und

mit einer für alle präparativen Zwecke ausreichenden Genauigkeit durch Messung von Dichte oder Refraktion bestimmt werden. Das Nähere ergibt sich aus der beigefügten Abbild. 2, die einen linearen Verlauf der graphischen Aufzeichnung für diese beiden Konstanten erkennen läßt. Die zur Aufnahme der beiden Kurven dienenden Punkte wurden von A. Widmann so bestimmt, daß der Gehalt an Dichloracetylen durch Zugabe überschüssiger  $n/10$ -Jodlösung in Schwefelkohlenstoff und Rücktitration des nicht addierten Jods nach 2-stdg. Stehenlassen im hellen Tageslicht ermittelt wurde.

Durch Extrapolation erhält man aus dieser graphischen Darstellung für das reine Dichloracetylen die Brechung  $n_D^{20}$  1.42790 und die Dichte  $d_4^{20}$  1.261. Hieraus ergibt sich nach der Formel von Lorenz-



Abbild. 2. Dichte (----) und Refraktion der Dichloracetylenlösung.

Lorentz die Mol.-Refraktion 19.37. Aus der Summe der Atomrefraktionen unter Annahme einer Acetylenbindung ergibt sich der Wert 19.17. Es besteht somit keinerlei Anlaß zur Annahme der bekannten Acetylidenformel von Nef (Mol.-Refr. 18.5).

### Vorlesungsversuche.

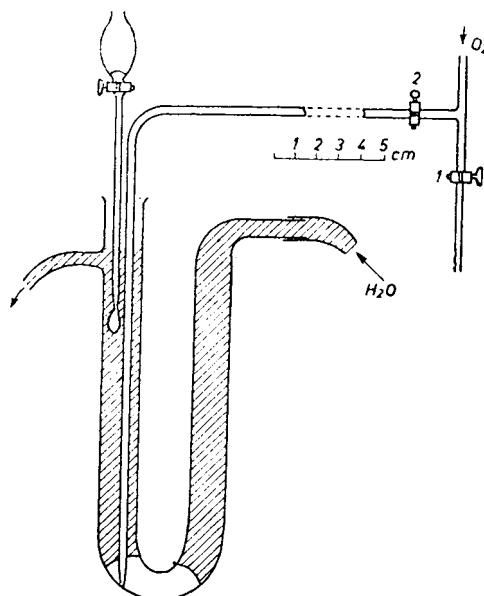
Mit der haltbaren konz. Ätherlösung lassen sich alle wesentlichen Eigenschaften der Halogenacetylene in gefahrloser und einfacher Weise vorführen. Die Addition von Brom und Jod erfolgt schnell, die Säure-chloridnatur (vergl. IV. Mitteil.) läßt sich durch Zugeben der Ätherlösung zu einer Lösung von Diäthylamin in Äther an der heftigen Einwirkung in eindrucksvoller Weise zeigen, wobei der Verlauf ähnlich wie beim Zusatz von Acetylchlorid zu Diäthylamin ist. Die wesentlichste Eigenschaft, die Autoxydation, tritt ein, sobald der lockeren Molekülverbindung der Äther

entzogen wird, was am einfachsten durch Zusatz von Wasser erfolgt, das den Äther herauslässt, in dem aber das Dichloracetylen sich nur sehr wenig löst.

10 ccm der frisch destillierten konz. Ätherlösung werden mit einer kurzen Pipette durch Eintauchen der Vorratslösung entnommen. Die Spitze der Pipette wird schnell unter die Wasseroberfläche in einer großen pneumatischen Wanne aus Glas gebracht. Während die Pipette langsam parallel der Längswand entlanggeführt wird, lässt man den Inhalt langsam ausfließen und drückt den von selbst nicht mehr ausfließenden Rest mittels eines bereitgehaltenen Gummiballons gleichfalls unter die Wasseroberfläche. Die Lösung gibt beim Einfüllen die Hauptmenge des Äthers an das Wasser ab, und das dabei abgeschiedene Dichloracetylen sinkt in farblosen Tropfen auf den Boden. Durch langsames Rühren mit einem Holzlöffel werden die abgeschiedenen Tropfen zunächst von Resten von Äther befreit und der Äther gleichmäßig auf die gesamte Wassermenge verteilt. Als dann zerteilt man die großen Tropfen durch kräftigeres Rühren und röhrt schließlich Luft hinein. Dabei entzündet sich jeder der vielen kleinen Tropfen und verbrennt unter Wasser mit knatterndem Geräusch und leuchtendem Flämmchen.

Die Detonation einer größeren Menge lässt sich in ähnlicher Weise unter Anwendung eines dünnwandigen U-Rohrs von der durch die Abbild. 3 wiedergegebenen Form in gefahrloser Weise zeigen:

5 ccm einer frisch destillierten Lösung, die 50—60% Dichloracetylen enthält, lässt man aus einem Tropftrichter mit ausgezogener Spitze langsam in das U-Rohr eintropfen, während der vorher eingestellte langsame Wasserstrom, der den Tropfen entgegenfließt, die Hauptmenge des Äthers fortführt. Nach beendeter Zugabe wird der Tropftrichter entfernt und der Wasserstrom vorsichtig so gesteigert, daß das abgeschiedene Dichloracetylen wirksam durchgerührt und ausgewaschen wird, ohne daß aber von dem schweren Öl etwas mit nach oben gerissen wird. Nach ausgiebigem Auswaschen wird der Wasserzufluß abgestellt und plötzlich Sauerstoff durch das Rohr mit ausgezogener Spitze zugeleitet, wobei, häufig erst nach einigen Augenblicken, eine heftige Detonation unter Feuererscheinung und Zertrümmerung des U-Rohres erfolgt. Da die Durchschlagskraft der Glassplitter der nur aus dünnwandigem Rohr bestehenden Röhre nur eine geringfügige ist, genügt eine Abschirmung nach dem Auditorium und dem Experimentator durch Scheiben aus nichtsplitterndem Glas.



Abbild. 3. Versuchsanordnung zur Vorführung der Autokxydation der Mol.-Verbindung Dichloracetylen-Diäthyläther.

Die in der Zeichnung angegebenen Hähne des T-Stücks, das mit der Apparatur durch einen längeren Schlauch verbunden wird, dienen zur Einregulierung des Sauerstoffstromes vor Beginn des Versuchs. Während des Auswaschens läßt man den Sauerstoff durch den Hahn 1 entweichen, alsdann wird die Explosion durch Öffnen des Hahnes 2 und Schließen von 1 hervorgerufen.

Zur Überführung der nichtautoxydablen Ätherlösung in eine autoxydable in einem anderen Lösungsmittel läßt man 10 ccm der konz. Ätherlösung in einem Tropftrichter von 100 ccm Inhalt einfließen, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, dem 5 ccm Trichloräthylen unterschichtet sind. Durch einmaliges Durchschütteln geht die Hauptmenge des Äthers in das Wasser über. Man trennt die Trichloräthylenlösung ab und setzt ihr in einem kleinen Stehkölbchen langsam aus einer Pipette konz. Schwefelsäure zu. Dadurch wird der Rest des Äthers gebunden, und durch die auftretende Erwärmung gerät das gelöste Dichloracetylen zum Sieden. Es entzündet sich im oberen Teil des Kölbens und brennt mit dunkelroter, sehr stark rußender Flamme.

Wie schon 1937 von Richard Wegler und seinen Mitarbeitern Th. Leidig<sup>6)</sup> und Fr. Lober<sup>7)</sup> im hiesigen Institut beobachtet wurde, reagiert die Lösung des Dichloracetylens mit einer Lösung von Chinaldinjodäthylat bei gelindem Erwärmen augenblicklich unter Bildung eines (nicht einheitlichen) Polymethinfarbstoffs. Man gibt zu der heißen Lösung des Chinaldinjodäthylats in Alkohol eine Lösung des Dichloracetylens in Äther, wobei sich sofort die tiefblaue Farbstoff-Lösung bildet, aus der nach Beendigung der Reaktion der Farbstoff durch Zusatz von Überchlorsäure als Perchlorat gefällt werden kann. In analoger Weise tritt mit 2-Methylbenzthiazol und der entsprechenden Selenverbindung Farbstoffbildung auf. Dijodacetylen reagiert dagegen nicht mit dem Chinaldinjodäthylat, sondern kann erst mit der reaktionsfähigeren freien Methylenbase zur Umsetzung gebracht werden.

---

## 207. Hermann Leuchs und Henda Schulte: Über ein drittes Isomeres des Strychnins und über Derivate des Isobrucins (Über Strychnos-Alkaloide, 117. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1942.)

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> haben wir mitgeteilt, daß man durch Kochen des von uns dargestellten Bromdesoxy-isostychnins mit *n*-HBr glatt Isostrychnin-Präparate mit einer Drehung von +25° bis +28° erhalten kann. Eine Verbesserung ergab sich nun bei der Hydrolyse mit heißer *n*-bis *n*/2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei an Rohprodukt ( $\alpha$ : +20°) 87% der Theorie gewonnen wurden. Umfällen brachte die Drehung auf 28° und Unlösen aus Methanol weiter auf +31° bis +32°, und die alkoholfreie Probe zeigte einen Vak-Schmelzpunkt von 226—227°. Beide Werte sind also etwas höher als unsere

<sup>6)</sup> Diplomarbeit, Stuttgart 1935.

<sup>7)</sup> Dissertation, Stuttgart 1938.

<sup>1)</sup> B. 75, 575 [1942].