

230. A. Ladenburg: Die Alkine.

III. Mittheilung ¹⁾.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Zunächst theile ich hier einige Thatsachen mit, welche zur Ergänzung der früheren Angaben dienen sollen.

I. Piperäthylalkin geht durch Chlorbenzoyl leicht in ein Alkeïn über. Man gewinnt das Chlorhydrat des Benzoylpiperäthylalkeïns bequem in der Weise, dass man mit trockenem Aether verdünntes Benzoylchlorid zu einer ätherischen Lösung des Alkins tropfen lässt, wodurch sich das salzsaure Salz der neuen Base sofort als schneeweisse krystallinische Masse ausscheidet. Dieselbe wurde durch Filtriren vom Aether getrennt und in Wasser gelöst.

Die wässrige Lösung giebt mit nicht zu verdünnter farbloser Jodwasserstoffsäure (oder Jodkaliumlösung) einen blättrig krystallinischen Niederschlag, der einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, das jodwasserstoffsäure Benzoylpiperäthylalkeïn in glänzenden Blättchen lieferte. Dasselbe wurde im Vacuum getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{19}NO_2HJ$
C	46.94	46.63 pCt.
H	5.45	5.54 »
J	34.99	35.18 »

Platinchlorid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats dieser Base einen amorphen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in seideglänzenden verfilzten Nadeln gewonnen wird. Nach dem Trocknen bei 100^0 gab dieses Doppelsalz folgende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{19}NO_2, PtH_2Cl_6$
C	38.62	38.41 pCt.
H	4.93	4.59 »
Pl	22.22	22.22 »

Auch das Pikrat ist ein amorpher Niederschlag, der aus heissem Wasser krystallinisch erhalten wird.

II. Das Phenylglycolylpiperpropylalkeïn wurde aus mandelsaurem Piperpropylalkin durch häufiges Eindampfen der wässrigen mit wenig Salzsäure versetzten Lösung erhalten. Nach einigen Tagen wird das Produkt stark mit Wasser verdünnt und mit Goldchlorid gefällt.

Das Goldsalz fällt ölig aus und erstarrt erst nach einigen Wochen zu einer compacten krystallinischen Masse. Diese wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat fast farblos war, dann im Vacuum getrocknet und analysirt:

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIV, 1876, p. 2406.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{23}NO_3, AuCl_4H$
C	30.86	31.18 pCt.
H	4.2	3.9 »
Au	31.74	31.85 »

III. Acetylpiperpropylalkein erhält man durch Einwirkung von Chloracetyl auf Piperpropylalkin in ätherischer Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung giebt mit $AuCl_3$ sofort einen krystallinischen Niederschlag, der filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NO (C_2H_3O), AuCl_4H$
C	23.12	22.91 pCt.
H	4.01	3.79 »
Au	37.31	37.45 »

Die Versuche aus diesem Golddoppelsalz andere krystallinische Salze der Base darzustellen, sind mit einer einzigen Ausnahme gescheitert: das Oxalat lässt sich in schönen Krystallen gewinnen, welche man am besten durch Zerlegung des Chlorhydrats mit oxalsaurem Silber erhält. Die Analysen dieses Salzes haben aber keine brauchbaren Zahlen geliefert.

IV. Das Cinnamyltriaethylalkein ist früher schon (s. diese Berichte XIV, 1879) erwähnt und sein Pikrat beschrieben und analysirt. Das Chlorhydrat des Alkeins bildet sich aus zimmtsauerm Triäthylalkin bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure. Nach einigen Tagen wird das Produkt mit Wasser verdünnt, die freie Zimmtsäure durch Schütteln mit Aether entzogen und die wässrige Lösung mit Goldchlorid gefällt. Es entsteht ein öliges Niederschlag, der aber bald zu compacten krystallinischen Massen erstarrt. Zur Reinigung wurde das Salz nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet und analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{21}NO_2 AuCl_4H$
C	31.21	30.72 pCt.
H	3.93	3.75 »
Au	33.27	33.49 »

Dieselbe Base liefert auch krystallinische und leicht lösliche Salze mit Brom- und Jodwasserstoffsäure.

V. Das Chlorhydrat des Benzoylconyläthylalkein entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Conyläthylalkin in ätherischer Lösung als weisse lockere krystallinische Masse. Es ist in Wasser äusserst löslich und krystallisirt daraus erst nach monatelangem Stehen. Die Lösung des Salzes giebt mit verdünnter farbloser Jodwasserstoffsäure einen weissen käsigen Niederschlag, der aus heissem

Wasser in perlmutterglänzenden kleinen Blättchen gewonnen wird. Nach dem Trocknen im Vacuum gaben sie bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{26}NO_2HJ$
C	50.54	50.68 pCt.
H	6.10	6.46 »
J	31.43	31.44 »

Das Benzoylconyläthylalken ist ferner durch ein krystallisirtes Platindoppelsalz und Pikrat charakterisirt.

VI. Schon früher wurde erwähnt, dass das Diäthylpropylalkin sich mit Jodmethyl unter explosionsartiger Heftigkeit verbindet, doch wurden über das Produkt noch keine näheren Angaben veröffentlicht. Dasselbe ist ein fester Körper, der in Wasser ungemein löslich ist. Er wurde zur näheren Charakterisirung durch Schütteln mit $AgCl$ in ein Chlorid verwandelt und dieses in concentrirter Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt ein hübsches Doppelsalz aus, das nach dem Waschen mit Aetheralkohol und Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen wurde:

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{17}NOCH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	27.73	27.82 pCt.

Auch das entsprechende Golddoppelsalz lässt sich in krystallinischem Zustand gewinnen.

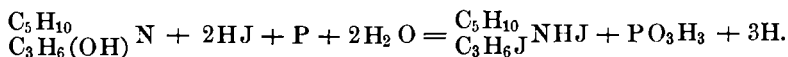
Alkinjodüre.

Vor einem Jahre etwa habe ich gezeigt, dass das Tropin unter dem Einflusse von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor in ein Dijodür verwandelt wird, welches sich, wie das Jodhydrat, einer jodhaltigen Base verhält. Diese Reaktion brachte mich auf den Gedanken, dass das Tropin eine Hydroxylgruppe enthalte und führte mich dann zur Darstellung der Alkine. Andererseits musste ich aber nun auch erwarten, bei diesen die Eigenschaft, durch Jodwasserstoff in das Jodhydrat von jodhaltigen Basen verwandelt zu werden, wiederzufinden, was durch den Versuch vollständig bestätigt wurde.

I. Piperpropylalkinjodür wird erhalten, wenn man das Alkin (4 Theile) mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (14—15 Theile) und amorphem Phosphor (1 Theil) einige Stunden auf $140—150^{\circ}$ erhitzt. Der Röhreninhalt erstarrt nach dem Erkalten vollständig zu farblosen Krystallen, und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt, um die Verbindung rein zu erhalten. Nach dem Trocknen im Vacuum ward sie analysirt.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_8H_{19}NJ_2$	$C_8H_{17}NJ_2$
C	25.49	25.48	25.57	25.07	25.20 pCt.
H	4.83	5.04	4.94	4.96	4.47 »
J	66.10	—	—	66.20	66.58 »

Auch hier wie beim Tropin entscheidet die Analyse nicht vollständig zwischen den zwei Formeln, die sich um 2 Atome Wasserstoff unterscheiden, doch erscheint die letztere Formel viel wahrscheinlicher. Dann würde die Zersetzung nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Selbstverständlich wird ein Theil der phosphorigen Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff gespalten, wie es bei der Reaktion auf Tropin auch der Fall ist, und daher öffnen sich die Röhren stets unter starkem Knall.

Das Piperpropylalkinjodür krystallisirt in farblosen langen Prismen, es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Beim Digeriren der wässrigen Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber wird alles Jod gegen Chlor ausgetauscht und die vom Jodsilber filtrirte Lösung enthält ein sehr leicht lösliches Chlorür. Die wässrige Lösung desselben liefert mit Goldchlorid ein zunächst öliges Doppelsalz, das aber bald zu prachtvollen langen Blättern erstarrt. Die Analyse der bei 100⁰ getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NCl}_2\text{AuCl}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NCl}_2\text{AuCl}_3$
C	19.33	19.10	19.20 pCt.
H	3.66	3.7	3.34 »
Au	39.62	39.06	39.22 »

II. Das Piperäthylalkinjodür wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung erhalten und gereinigt. Sie bildet schneeweisse glänzende Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NJ}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NJ}_2$
C	23.18	22.83	22.94 pCt.
H	4.53	4.62	4.01 »
J	68.52	68.75	69.13 »

Dieses Jodür tauscht beim Schütteln mit Chlorsilber nur ein Atom Jod gegen Chlor aus. Die von den Silbersalzen getrennte Lösung liefert durch Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in hübschen Nadeln krystallisirt. Das Platinsalz ist leichter löslich und krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in gelbrothen verfilzten Nadeln. Nach dem Trocknen bei 100⁰ gab es folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NJCl})_2\text{PtCl}_4$	$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NJCl})_2\text{PtCl}_4$
C	19.23	18.88	18.97 pCt.
H	3.64	3.82	3.44 »
Pt	22.03	21.85	21.95 »

III. Das Triäthylalkinjodür ebenso dargestellt und gereinigt krystallisirt in glänzenden Blättchen oder beim langsamen Verdunsten in gut ausgebildeten Tafeln. Die Analyse der im luftverdünnten Raum getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6H_{17}NJ_2$	$C_8H_{15}NJ_2$
C	20.66	20.16	20.28 pCt.
H	4.68	4.75	4.22 »
J	71.40	71.15	71.55 »

Versuche zur Darstellung von Alkidinen.

Die grosse Leichtigkeit, mit der sich Tropin in Tropidin verwandelt, welches quantitativ daraus dargestellt werden kann, liess die Erwartung berechtigt erscheinen, auch aus den Alkinen durch wasserentziehende Mittel sauerstofffreie Basen zu erhalten, welche als Alkidine bezeichnet werden könnten. Allein trotz vielfacher Versuche habe ich bis jetzt keine allgemeine Methode zur Herstellung derartiger Verbindungen gefunden, es ist mir sogar nur in einem einzigen Fall gelungen, kleine Mengen einer Base zu erhalten, die nach den Analysen ihres Goldsalzes ein Molekül Wasser weniger enthält, als das Alkin, aus dem sie gewonnen worden war. Immerhin sind auch die anderen Versuche nicht ganz resultatlos verlaufen, so dass ich sie hier kurz erwähnen will.

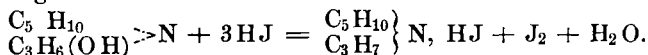
I. Behandelt man Piperpropylalkin in concentrirter Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Tropin, wenn man es in Tropidin verwandeln will, so bleibt fast alles Alkin unverändert.

II. Erhitzt man Piperpropylalkin mit rauchender Salzsäure auf 170—180°, übersättigt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Aether aus, so hinterlässt die ätherische Lösung nur eine sehr kleine Menge Base (Sdp. 115—150), in der vielleicht Spuren von Alkidin enthalten sind.

III. Piperpropylalkin wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 170—180° erhitzt. Der Röhreninhalt, welcher viel Perjodid enthielt, wurde mit Kali übersättigt und der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde die Base durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Durch wiederholte fraktionirte Destillation liess sich eine zwischen 147—151° siedende Portion abscheiden. Diese hatte also den Siedepunkt des Propylpiperidins (vergl. diese Berichte XIV, 1342) und besitzt auch dessen Zusammensetzung

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}N$
C	75.33	75.61 pCt.
H	13.32	13.39 »

Die Zersetzung ist also wenigstens theilweise nach folgender Gleichung verlaufen:



Dieselbe Reaktion führte bei dem Triäthylalkin zu wesentlich anderen Resultaten. 2 Theile Alkin wurden mit 10 Theilen Jodwasserstoff vom specifischen Gewicht 1.51 und $\frac{1}{2}$ Theil amorphen Phosphor 4 Stunden auf 200° erhitzt, der Inhalt des Rohrs wurde dann mit Wasser verdünnt, vom zurückgebliebenen Phosphor filtrirt und mit Kali destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Die concentrirte Lösung giebt mit Goldchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, das aus heissem Wasser in goldgelben Prismen erhalten wird. Diese schmelzen nach dem Trocknen bei $138-140^\circ$. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6 \text{H}_{13} \text{N Au Cl}_4 \text{H}$
C	16.97	16.44 pCt.
H	3.78	3.2 »
Au	44.77	44.71 »

Danach scheint hier wirklich das Alkidin vorzuliegen, das übrigens vorläufig noch nicht weiter untersucht wurde. Ich behalte mir diese Untersuchung für später vor und bemerke nur noch, dass das Alkidin als Vinyldiäthylamin $\frac{\text{C}_2 \text{H}_3}{(\text{C}_2 \text{H}_5)_2} \text{N}$ aufzufassen ist.

IV. Piperpropylalkinjodür wurde mit concentrirter Kalilösung destillirt. Das Destillat wurde mit Aether geschüttelt und von der ätherischen Lösung der Aether nach dem Trocknen abdestillirt. Beim Fraktioniren ging unter 200° nur wenig über. Der im Destillationsgefäß bleibende Rest war ein in Wasser unlösliches gelbes Oel. Dasselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in Platin- und Gold-doppelsalz verwandelt. Beide sind schwer löslich, das Platinsalz fällt direkt krystallinisch aus, das Goldsalz fällt amorph, wird aber nach dem Lösen auf heissem Wasser krystallinisch erhalten. Beide Salze wurden nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

Platinsalz.

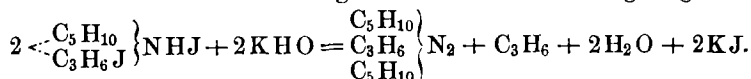
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$
C	25.31	25.21 pCt.
H	4.93	4.52 »
Pt	31.10	31.41 »

Goldsalz.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13} \text{H}_{26} \text{N}_2 2 \text{Au Cl}_4 \text{H}$
C	17.96	17.58 pCt.
H	3.44	3.04 »
Au	44.12	44.21 »

Die Base hat daher die Formel $C_{13}H_{26}N_2$. Sie ist zweisäurig und ist offenbar ein Propylendipiperidin, dem Aethendipiperidyldiamin von Brühl (diese Berichte 1871, 738) analog.

Die beschriebene Zersetzung wird durch die Gleichung dargestellt:



Um die Base selbst zu isoliren, wurde das Alkinjodür mit festem Kali destillirt und das Destillat über Kali getrocknet und fraktionirt. So wurde eine kleine Menge einer zwischen 300° und 315° siedenden Base erhalten, deren Analyse nur annähernd mit der Formel $C_{13}H_{26}N_2$ übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet
C	72.84	74.28 pCt.
H	12.41	12.38 »

V. Triäthylalkiniodür wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt. Das von den Silbersalzen getrennte Filtrat wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat war Anfangs schwach alkalisch, wurde aber bald neutral und erst zuletzt ging eine stark alkalische Flüssigkeit über. Diese, mit Salzsäure neutralisirt, gab ein schwer lösliches Goldsalz, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{24}N_2 2 Au Cl_4 H$
C	14.65	14.13 pCt.
H	3.83	3.05 »
Au	46.01	46.18 »

Demnach scheint die Base Aethenteträthyldiamin $\left. \begin{array}{l} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_4 \end{array} \right\} N_2$ zu sein.

Schliesslich will ich nicht verfehlen, Herrn Dr. Klein, meinem Privatassistenten, durch dessen Fleiss und Eifer auch diese Untersuchungen wesentlich gefördert wurden, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

231. C. F. Roth: Ueber Glycoline und Glycolëine.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Hr. Prof. Ladenburg veranlasste mich Körper darzustellen, die den von ihm entdeckten »Alkinen« und »Alkëinen« analog constituirt sind.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen ging Hr. Prof. Ladenburg von den Chlorhydrinen zweiatomiger Alkohole aus (Aethylen-Propylenchlorhydrin), auf welche er secundäre Basen (Dimethyl-