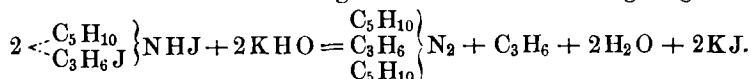


Die Base hat daher die Formel $C_{13}H_{26}N_2$. Sie ist zweisäurig und ist offenbar ein Propylendipiperidin, dem Aethendipiperidyldiamin von Brühl (diese Berichte 1871, 738) analog.

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-

Diaethylamin, Piperidin) einwirken liess. Er erhielt so tertiäre Basen, die ausserdem noch die Eigenschaften eines Alkohols besitzen und nannte diese Basen »Alkine«, deren Aether »Alkëine«. [Diese Berichte XIV, 1876 und 2406.]

Durch Einwirken secundärer Basen auf das Monochlorhydrin des Glycerins gelang es mir Basen darzustellen, welche tertiär sind und ausserdem die Eigenschaften eines zweiatomigen Alkohols besitzen. Ich schlage vor, diese Basen »Glycoline« (aus Glycol und Amin) und deren Aether Glycolëine zu nennen.

Piperpropylglycolin.

Gleiche Molecüle Piperidin und Monochlorhydrin wurden in einem Rohre 6—8 Stunden lang bei 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand in einer blättrig-krystallinisch erscheinenden zähen Masse, die in Wasser leicht löslich war. Aus dieser Lösung wurde das freie Glycolin durch überschüssiges Kalihydrat abgeschieden. Es schwamm als ölige Schicht auf der kalischen Lösung und der gelöste Rest des Glycolins wurde dieser durch Schütteln mit Chloroform entzogen.

Die chloroformische Lösung wurde über trockenem Kaliumcarbonat getrocknet und das Chloroform abdestillirt. Das Glycolin blieb als ein dickfliessender brauner Syrup zurück, dem ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Piperidin anhaftete. Nach kurzer Zeit war der Syrup in eine feste Krystallmasse verwandelt¹⁾, welche sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht, in Aether schwerer löste.

Zum Umkrystallisiren derselben schien Benzol am Geeignetesten. In heissem Benzol lösten sich die Krystalle nicht schwer und fielen beim Erkalten in gelb gefärbten Blättchen wieder aus, welche einen schwachen Piperidingeruch besaßen. Diesen verloren sie selbst nach häufigem Umkrystallisiren nicht ganz und eine Analyse bewies, dass sie noch verunreinigt seien.

Der ihnen anhaftende Piperidingeruch und die heftige Neigung des Piperidins an der Luft kohlen-saures Salz zu bilden, liess in der Verunreinigung kohlen-saures Piperidin vermuthen. Durch Umkrystallisiren der Krystalle aus absolutem Aether, in welchem sie sehr schwer löslich, gelang es die Krystalle farb- und geruchlos zu erhalten.

Die seidenglänzenden, zarten leichten Krystallblättchen des Glycolins wurden über Paraffin im Exsiccator getrocknet, dann analysirt.

¹⁾ Bei einem ersten Versuch der Glycolindarstellung war das Glycolin der kalischen Lösung mit Aether entzogen. Der Rückstand der ätherischen Lösung krystallisirte aber nicht, sondern liess sich fraktioniren. Im Vacuum ging das Glycolin bei 195 mm Druck zwischen 223—227° unzersetzt, als eine farblose syrupsdicke Flüssigkeit über, die nicht erstarrte.

Für die Formel $C_8H_{17}NO_2$

	Berechnet	Gefunden
C	60.37	60.83 pCt.
H	10.70	10.80 »

Goldchlorid gab mit dem Chlorhydrat des Glycolins ein mässig schwer lösliches Doppelsalz, welches auf dem Wasserbade getrocknet wurde und zarte gelbgefärbte glanzlose Nadeln bildete.

Die Goldbestimmung auf die Formel $C_8H_{17}NO_2HClAuCl_3$

	Berechnet	Gefunden
Au	39.41	39.22 pCt.

Die Elementaranalyse auf dieselbe Formel

	Berechnet	Gefunden
C	19.36	19.55 pCt.
H	3.62	3.46 »

Die Halogenwasserstoffsäuren geben mit Ausnahme von Bromwasserstoffsäure keine krystallisirten Salze. Das bromwasserstoffsäure Salz wurde in dicken, farblosen, ziemlich grossen schiefen Tafeln erhalten, die in Wasser leicht löslich waren. Sie enthielten auf die Formel $C_8H_{17}NO_2HBr$

	Berechnet	Gefunden
Br	33.33	33.28 pCt.

Aether des Piperpropylglycolins mit Säurechloriden darzustellen gelang nicht. Angewandt wurden hierzu Benzoyl- und Acetylchlorid. Wohl wurden nach Einwirkung der Säurechloride Produkte erhalten, die auf die Bildung neuer Verbindungen schliessen liessen, da ihre Reaktionen gegen Gold-Platinchlorid und Pikrinsäure andere waren, als die des Glycolins selbst. Es war jedoch nicht möglich, ein analysirbares Salz zu erhalten und die Aetherbildung zu beweisen.

Das mit Benzoylchlorid erhaltene Produkt lieferte harzige, nicht umzukrystallisirende Platindoppelsalze und Pikrate und ölige, nicht erstarrende Golddoppelsalze. Das mit Acetylchlorid erhaltene Produkt nur ungemein leicht lösliche Salze.

Diäthylpropylglycolin.

In einem Rohre wurden gleiche Molecüle Diäthylamin und Monochlorhydrin 5—6 Stunden lang bei 100^0 erhitzt. Aus dem erhaltenen, in Wasser leicht löslichen Produkte wurde das freie Glycolin durch Zersetzen mit Kalihydrat abgeschieden und der gelöste Rest desselben der kalischen Lösung durch Aether entzogen.

Der Rückstand der ätherischen Lösung war ein gelbgefärbter Syrup, der im luffterfüllten Raume unzersetzt destillirt werden konnte. Das reine Glycolin ging zwischen $233—235^0$ über und bildete ein

farbloses dickflüssiges Oel, welches in Wasser, Aether, Alcohol und Chloroform nahezu gleich löslich war. Die Analyse ergab für die Formel $C_7H_{17}NO_2$

	Berechnet	Gefunden
C	57.53	57.72 pCt.
H	11.50	11.50 »

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas für dieselbe Formel:

	Berechnet	Gefunden
N	9.52	9.36 pCt.

Von den dargestellten Salzen des Glycolins war das Platindoppelsalz desselben am besten charakterisirt. Es wurde im Trockenschranke bei 90^0 getrocknet und bestand in rothgelben, festen Krystalltäfelchen.

Die Platinbestimmung für die Formel $(C_7H_{17}NO_2HCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.65	27.67 pCt.

Die Elementaranalyse für dieselbe Formel

	Berechnet	Gefunden
C	23.90	24.08 pCt.
H	5.12	5.24 »

Aether des Diäthylpropylglycolins.

Gleiche Molecüle des Glycolins und Benzoylchlorid wurden in ätherischen Lösungen in Reaktion gebracht, indem die Benzoylchloridlösung langsam unter Abkühlung in die Glycolinlösung getropft wurde. Nach vollendeter Reaction wurde der Aether abdestillirt und das erhaltene farblose zähe dickflüssige Produkt in Wasser gelöst. Hierbei verwandelte sich das anhängende Benzoylchlorid zum grössesten Theil in Benzoësäure. Der Rest desselben konnte der wässrigen Glycolëinlösung durch Schütteln mit alkoholfreiem Aether entzogen werden.

Das so erhaltene salzsaure Glycolëin wurde mit überschüssigem Kaliumcarbonat zerlegt und das freie Glycolëin als eine wenig gefärbte, dickfliessende Flüssigkeit erhalten. Gold- und Platinchlorid, sowie Schwefelsäure und die Halogenwasserstoffsäuren lieferten mit dem Glycolëin keine krystallisirten Salze.

Nur das Pikrat wurde in schönen, glänzenden, gelbgefärbten, ungemein leichten, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallblättchen erhalten, die bei 100^0 im Trockenschranke getrocknet wurden. Die Analyse derselben für die Formel $C_{14}H_{21}NO_3C_6H_5(NO_2)_3OH$:

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	49.84 pCt.
H	5.00	5.14 »

die Stickstoffbestimmung nach Dumas:

	Berechnet	Gefunden
N	11.66	11.76 pCt.

Ein Glycolin mit zwei Säureresten an Stelle zweier Hydroxylwasserstoffe zu erhalten gelang nicht.

Dimethylpropylglycolin.

Auf dem bereits mehrfach beschriebenen Wege wurde dieses Glycolin durch Einwirken von Dimethylamin auf Monochlorhydrin bei 100° erhalten.

Beim Zersetzen seiner salzsauren Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat schied sich das freie Glycolin nicht ölig ab. Es war sehr leicht löslich und konnte erst durch sehr häufiges Ausschütteln mit Chloroform der kalischen Lösung entzogen werden.

Das Glycolin ging im luftgefüllten Raume bei einer Temperatur von 216—217° unzersetzt als eine farblose, syrupdicke, ölige Flüssigkeit über und war in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Die Analyse gab für die Formel $C_5H_{13}NO_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	50.42	50.31 pCt.
H	10.92	10.96 »

Die mit dem Glycolin dargestellten Salze waren mit Ausnahme des Platindoppelsalzes sehr leicht löslich. Obgleich das Platindoppelsalz immerhin noch so leicht löslich war, dass es nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, liess es sich doch aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch Aether-Alkohol ausfällen. Es bildete glanzlose, amorphe, gelbgefärbte Flocken, die bei 100° getrocknet wurden.

Die Platinbestimmung für die Formel $(C_5H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.07	30.09 pCt.

Die Elementaranalyse für dieselbe Formel:

	Berechnet	Gefunden
C	18.55	18.51 pCt.
H	4.33	3.83 »

Aether des Dimethylpropylglycolins.

Da es in erster Linie darauf ankam, einen Aether darzustellen, in welchem zwei Hydroxylwasserstoffe durch Säurereste vertreten sind, wurde zunächst darauf hingearbeitet.

Auf dem vorher beschriebenen Wege der Glycolindarstellung wirkte Benzoylchlorid auf das Glycolin ein und es wurde durch Zersetzen des erhaltenen Productes mit Kaliumcarbonat ein neues, sich ölig auf der kalischen Lösung abscheidendes Product erhalten.

Dieses wurde nun direct mit überschüssigem Benzoylchlorid in Reaktion gebracht und eine Stunde lang in Oelbade bei 125° erhitzt. Durch Zersetzen des entstandenen salzsauren Glycolins mittelst Kaliumcarbonat wurde das freie Glycolin als ein öliges, braungefärbtes, dickflüssiger Syrup erhalten.

Gleich dem Pikrat des Diäthylpropylglycolin war auch hier das Pikrat das am Besten charakterisirte Salz. Es war in kaltem Wasser sehr schwer löslich, liess sich aus viel heissem Wasser gut umkrystallisiren und fiel beim Erkalten in schönen, zarten, gelbgefärbten, seideglänzenden Krystallblättchen aus. Sie schmolzen bei 112^0 und wurden bei 100^0 im Trockenschranke getrocknet.

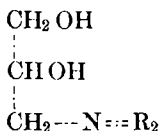
Die Analyse des Pikrats für die Formel



	Berechnet	Gefunden
C	54.00	54.10 pCt.
H	4.32	4.00 »

Somit ist es wenigstens gelungen, im Dimethylpropylglycolin die vorhandenen zwei Hydroxylgruppen zu constatiren.

Wenn es mir auch nicht gelang, dasselbe bei den beiden andern Glycolinen experimentell nachzuweisen, so lässt doch die Entstehungsweise der Glycoline keinen Zweifel, dass in ihnen zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind. Sie müssen die Formel



besitzen, in welcher R ein einwerthiges Radical wie Methyl, Aethyl oder R₂ das zweiwerthige Piperyl bezeichnet.

232. Max Pröpper: Einwirkung von rother Salpetersäure auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da Herr Chancel¹⁾ kürzlich eine Abhandlung über die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Ketone bekannt gemacht hat, sehe ich mich zu der Mittheilung veranlasst, dass ich durch Behandeln von Acetessigäther und Monochloracetessigäther mit rother rauchender Salpetersäure zwei Produkte erhalten habe, die ich auf Grund der gemachten Analysen und Reaktionen für Nitrosoessigäther und resp. Monochlornitrosoessigäther halte.

Ich bezwecke mit dieser kurzen Notiz mir ein ungestörtes Arbeiten mit dem Nitrosoäther und seinen Substitutionsprodukten zu sichern.

Leipzig, Physik.-Chem. Inst. d. Univ. Leipzig, den 2. Mai 1882.

¹⁾ Compt. rend. 94 399.