

standes mit Kohlensäure gesättigt und mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser Spuren einer angenehm cumarinartig riechenden Substanz auf; die vom Aether befreite wässrige Lösung giebt beim Ansäuern einen Niederschlag, dessen Eigenschaften mit denen des oben beschriebenen, durch Salzsäure erhaltenen Körpers übereinstimmen.

Die nähere Untersuchung der in der *o*-Reihe erhaltenen Körper wird von der Gewinnung weiterer Mengen des schwierig zu beschaffenden Materials abhängen.

### 133. L. Berend: Ueber einige neue Alkine.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Tetramethylallylalkin,  $C_3H_5(OH)(CH_3)_4N_2$ . Lässt man auf ein Molekül symmetrischen Dichlorhydrins zwei Moleküle wasserfreies Dimethylamin im geschlossenen Rohre einwirken, so resultirt schon bei  $60^\circ C$ . eine weisse, krystallinische Masse. Dieselbe, in wenig Wasser gelöst, wurde mit KOH versetzt und mit  $CHCl_3$  ausgezogen. Concentrirtes KOH schied kein Oel ab, ein Beweis, dass die Base in Wasser sehr leicht löslich ist. Man muss mindestens 8—10 Mal mit  $CHCl_3$  ausschütteln, bis der Lösung alle Base entzogen ist. Nach dem Verdunsten des  $CHCl_3$  wurde die Base destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen  $170—185^\circ C$ . über, welche in drei weitere Fraktionen:  $170—175$ ,  $175—180$  und  $180—185$  zerlegt wurde. Ein constanter Siedepunkt liess sich nicht erreichen. Bei der Destillation trat Geruch nach Dimethylamin auf; offenbar zersetzte sich die Base theilweise in der Nähe ihres Siedepunktes. Da das Destillat farblos war, so analysirte ich die drei Fraktionen.

Fraktion I ergab: 56.07 pCt. C, 12.11 pCt. H;

Fraktion II ergab: 56.26 pCt. C, 12.32 pCt. H;

Fraktion III ergab: 56.20 pCt. C, 12.16 pCt. H;

Das Alkin von der Formel  $C_7H_{18}N_2O$  verlangt: 57.53 pCt. C und 12.3 pCt. H.

Die gefundenen Daten weisen auf die vermuthete Zersetzung hin. Um festzustellen, dass die gesuchte Base wirklich entstanden sei, stellte ich das Platinsalz derselben dar. Dasselbe scheidet sich in prachtvollen, gelben, silberschimmernden Blättchen aus und ist mässig löslich in Wasser. Die Analysen ergaben: 15.33 pCt. C, 3.80 pCt. H

und 35.02 pCt. Pt. Die Theorie verlangt: 15.14 pCt. C, 3.66 pCt. H und 35.03 pCt. Pt.

Das Benzoylalkein der Base wurde durch Zusatz von Benzoylchlorid zur ätherischen Lösung derselben gewonnen und als Platindoppelsalz analysirt. Letzteres krystallisirt in schönen flachen Tafeln von orangerother Farbe, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Ein geringer Zusatz von HCl erhöht die Löslichkeit.

Bei der Analyse wurden gefunden: 25.56 pCt. C, 3.69 pCt. H und 29.51 pCt. Pt; für die Formel  $C_{14}H_{24}O_2N_2 \cdot PtCl_6$  berechnen sich 25.47 pCt. C, 3.63 pCt. H und 29.48 pCt. Pt.

Tetraäthylallylalkin,  $C_3H_5OH(C_2H_5)_4N_2$ , entsteht bei der Einwirkung von 2 Molekülen Diäthylamin auf 1 Molekül symmetrischen Dichlorhydrins im geschlossenen Rohr bei  $100^0$  C.

Das entstandene salzsaure Salz wird mit KOH zerlegt, die Base in Aether aufgenommen u. s. w. Das Alkin siedet bei  $234.5^0$  C.; es ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht auf Wasser von  $4^0$  C. bezogen, = 0.9002 gefunden wurde. Die Elementaranalyse und die Stickstoffbestimmung bezeugten die Reinheit der Base:

I) 65.26 pCt. C, 12.30 pCt. H; II) 65.32 pCt. C, 12.90 pCt. H;

I) 13.95 pCt. N; II) 13.9 pCt. N.

Die Theorie verlangt: 65.34 pCt. C, 12.87 pCt. H und 13.86 pCt. N. Reboul hat dieselbe Base durch Vermischen von Epichlorhydrin und Diäthylamin gewonnen, indess giebt er den Siedepunkt  $236$  bis  $238^0$  C. an.<sup>1)</sup>

Das Platinsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zolllangen, derben Prismen. Die Platinbestimmung ergab 31.40 pCt. Pt gegen 31.74 pCt. der Berechnung.

Das Goldsalz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in feinen Nadeln. Der gefundene Goldgehalt = 44.74 pCt. Theorie 44.63 pCt.

Das Benzoylalkeinplatinchlorid wurde, wie bei der vorigen Base beschrieben, dargestellt. Es stellt ein feines orangegelbes Pulver dar, welches nur bei reichlichem Zusatz von HCl sich löst.

Die Analyse ergab: 30.5 pCt. C, 4.13 pCt. H und 27.16 pCt. Pt. Theorie: 30.20 pCt. C, 4.47 pCt. H und 27.17 pCt. Pt.

Es ist mir nicht gelungen, die durch Einwirkung von unsymmetrischem Dichlorhydrin auf Diäthylamin entstehende Base zu fractioniren, auch im luftverdünnten Raume nicht, so dass ich aus einer bei  $210$ — $220^0$  übergehenden, stark gebräunten Fraktion durch Goldchlorid die Base zu gewinnen gezwungen war. Das Goldsalz kry-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 45.

stallisirt in Blättchen, welche bald trübe werden. Es ist in Wasser schwer löslich.

Aus der Analyse berechnen sich folgende Daten: 15.5 pCt. C, 2.9 pCt. H und 44.49 pCt. Au. Die Formel  $C_{11}H_{28}ON_2 \cdot Au_2Cl_8$  verlangt 15.01 pCt. C, 3.20 pCt. H und 44.62 pCt. Au.

Das Benzoylalkeinplatinchlorid krystallisirt in prachtvollen, orangerothern Nadelchen und ist viel leichter löslich in Wasser und HCl als das oben beschriebene isomere Alkein. Gefunden: 30.00 pCt. C, 4.40 pCt. H und 27.02 pCt. Pt. Berechnet: 30.20 pCt. C, 4.47 pCt. H und 27.16 pCt. Pt.

Trimethylenäthylalkin,  $C_7H_{17}NO$ . Zur Gewinnung des Trimethylenchlorhydrins habe ich mir zuerst nach Hüfner's Methode durch Kochen des Trimethylenbromids mit  $K_2CO_3$  in wässriger Lösung Trimethylen glycol hergestellt. Ausbeute 80 pCt. Später gewann ich dieses aus Glycerin mittelst der Spaltpilzgährung. Herr Professor Freund und Herr Dr. Fitz waren so gütig, mir das Verfahren mitzuthellen und das Pilzmaterial zu übersenden, wofür ich ihnen an dieser Stelle meinen ergebensten Dank ausspreche. Die Ausbeute an Glycol schwankte zwischen 15—18 pCt. des angewendeten Glycerins.

Das Trimethylenchlorhydrin habe ich nach Ladenburg's Methode durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in Trimethylen glycol gewonnen. Leitet man in den Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Chlorhydrins verbleibt, wiederum HCl ein, so gewinnt man 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Alkin stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser leicht mischt. Spec. Gewicht 0.9199 bezogen auf Wasser von 4° C. Siedepunkt 189.5° C. Die Analyse ergab: 64.09 pCt. C, 13.2 pCt. H und 10.5 pCt. N; es werden verlangt: 64.12 pCt. C, 12.98 pCt. H und 10.68 pCt. N.

Das Platinsalz krystallisirt in orangerothern Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Goldsalz krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in ineinandergeschobenen derben Blättchen; das Pikrat stellt schöne, lange, leicht lösliche Nadeln dar. Das Benzoylalkeinplatinchlorid gewinnt man in rothgelben Krystallnadeln, die in salzsäurehaltigem Wasser nach und nach sich lösen.