

bedauerlicherweise consequent ignorirt hat, trotzdem er jetzt zugiebt, dass die Gegenwart von Sauerstoff geeignet erscheine, die Vorgänge wesentlich anders zu gestalten, als dies bei seinen Versuchen der Fall war. Der mir vorgeworfene Mangel an Umsicht lässt sich unter solchen Umständen doch wohl noch von andrer Seite beleuchten.

Nachdem von mir zugegeben worden ist, dass die Desarsenirung des Schwefelwasserstoffgases wahrscheinlich durch den Sauerstoffgehalt desselben bewirkt worden sei, hält Hr. R. Otto die Behauptung aufrecht, dass durch Salzsäure weder eine partielle, geschweige denn eine absolute Desarsenirung stattfindet. Ueber die absolute Desarsenirung lässt sich allenfalls streiten, eine partielle fand aber bei meinen Versuchen (durch den Sauerstoffgehalt des Schwefelwasserstoffs) sicher statt, und zwar nur dann, wenn das Gas durch Salzsäure geleitet wurde, nicht aber wenn dasselbe Wasser passirte. Hiernach ist die Salzsäure doch wohl wesentlich betheiligt an der Desarsenirung.

Die Kritik weiterer Angaben und Schlussfolgerungen des Hrn. R. Otto glaube ich den Lesern überlassen zu können, und schliesse hiermit meinerseits definitiv die Polemik über die bisherigen Experimental-Untersuchungen.

Münster i. W., den 18. März 1884.

171. Wilhelm Laun: Ueber aromatische Alkine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

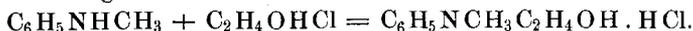
(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Ladenburg habe ich es unternommen, die bisher bekannte Zahl von Alkinen ¹⁾ durch Darstellung einiger neuen Verbindungen dieser Art zu vermehren. Während man nämlich bisher als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Basen Piperidin, Dimethylamin und Diäthylamin benutzte, so habe ich secundäre aromatische Amine auf die Chlorhydrine des Aethylen- und des Propylenglycols einwirken lassen und bin so zu vier neuen, alkinartigen Körpern gelangt, deren Darstellungsweise und Beschreibung ich jetzt folgen lasse. Im Voraus will ich sogleich bemerken, dass diese Verbindungen alle sehr wenig reaktionsfähig sind, dass zumal ihre Basicität nur äusserst schwach ausgeprägt ist, so dass ich kaum ein gut krystallisirtes Derivat erhalten konnte.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1877, 2407; XV, 1143.

Methylphenyläthylalkin, $C_6H_5NCH_3C_2H_4(OH)$.

Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Methylanilin und Aethylenchlorhydrin im zugeschmolzenen Rohr nach der Gleichung:



Nachdem 35 Stunden lang auf 100^0 erwärmt war, wird zur Isolirung, Trocknung und Reinigung der neuen Base in der gewöhnlichen Weise verfahren. Als Trockenmittel der in ätherischer Lösung befindlichen Base empfiehlt sich am besten frisch geschmolzenes, kohlen-saures Kali. Nach Abdestilliren des Aethers muss im luftverdünnten Raum fraktionirt werden, da das Methylphenyläthylalkin bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar ist.

Der Siedepunkt liegt bei einem Druck entsprechend 110 mm Quecksilber bei $218-219^0$. Diese mehrfach destillierte Fraktion betrug nahezu 65 pCt. der theoretischen Ausbeute und hatte bei 0^0 das spezifische Gewicht 1.08065.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}NO$
C	71.81	71.52 pCt.
H	8.60	8.61 »
N	9.73	9.27 »

Der Geruch der neuen Verbindung erinnert an Anilin, ist aber weit schwächer. Bei längerem Stehen an der Luft geht die farblose, in Wasser so gut wie unlösliche Base, wahrscheinlich infolge eines Oxydationsprocesses in einen prächtig blauen, dickflüssigen Syrup über, der sich in Wasser, leichter noch in Alkohol mit schön blauer Farbe auflöst.

Von Salzen des Methylphenyläthylalkins erhielt ich nach tage- bis wochenlangem Stehen der Lösungen in vacuo das schwefelsaure und das salpetersaure Salz in Krystallen, von denen aber namentlich das erstere ganz ausserordentlich zerfliesslich ist. Gold- und Platindoppelsalze wurden nicht erhalten, da die Base aus Gold- und Platinchlorid selbst in stark saurer Lösung alsbald die Metalle abscheidet.

Beim Behandeln der Base mit der einem Molekül entsprechenden Menge Jodmethyl (man erhitzt die Mischung 4 Stunden lang auf 100^0 im geschlossenen Rohr) erhält man ein zum Theil krystallinisch erstarrendes Additionsprodukt, $C_6H_5NCH_3C_2H_4OH \cdot CH_3J$, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren, zuletzt aus warmem Aceton, in farblosen Tafeln und Blättchen rein erhalten wurde. Diese sind stark hygroskopisch. Bei der Analyse ergaben sie folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOJ$
C	40.53	40.96 pCt.
H	5.57	5.46 »

Die wässrige Lösung dieses Jodürs giebt mit alkoholischer Jodlösung einen Niederschlag von kleinen, bräunlichen Krystallfitterchen, von denen abfiltrirt wurde. Der Niederschlag wird in heissem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung wieder durch Wasser gefällt. So erhält man stark glänzende Blättchen und Fitterchen eines Perjodids von grünlicher Farbe. Die Krystalle wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, sie schmelzen unter Zersetzung (Jodabscheidung) gegen 87° C.

Die Elementaranalyse ergab:

C	14.81 pCt.
H	2.02 »
J	78.9 »

was mit der Formel: $C_6H_5NCH_3C_2H_4OH \cdot CH_3J \cdot J_4$ übereinstimmt, für welche sich:

C	14.98 pCt.
H	1.98 »
J	79.27 »

berechnen.

Alkeine, d. h. ätherartige Abkömmlinge konnte ich aus dem Methylphenyläthylalkin ebensowenig erhalten, wie aus den jetzt zu beschreibenden Homologen desselben.

Phenyldiäthylalkin, $C_6H_5NC_2H_5C_2H_4OH$.

Es wird gewonnen aus Aethylanilin und Aethylenchlorhydrin. Die Darstellung und die Eigenschaften dieses Alkins sind denen des zuvor geschilderten sehr ähnlich, doch ist hervorzuheben, dass diese zweite Base, sowie die anderen Homologen sehr wohl bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt flüchtig sind, während dies, wie erwähnt, vom Methylphenyläthylalkin nicht gilt. Die Analyse des Phenyldiäthylalkins ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{15}NO$
C	72.76	72.64	72.72 pCt.
H	9.37	9.31	9.09 »
N	8.52	—	8.48 »

Der Siedepunkt des reinen Produkts liegt zwischen $267-268.5^{\circ}$. Die Base ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, in reinem Zustande farblos, färbt sich im geschlossenen Gefäss sowie an der Luft bei weitem nicht so leicht, wie das zuerst erwähnte Alkin. Gut krystallisirende Salze und andere Derivate erhielt ich von diesem Alkin nicht.

Methylphenylpropylalkin, $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_6OH \end{array} \right.$

Es ist mit dem vorigen isomer und wird aus Methylanilin und Propylenchlorhydrin dargestellt. Es empfiehlt sich, die zugeschmolzenen, mit den Componenten beschickten Röhren 40—50 Stunden lang auf 120—130° zu erhitzen. Die freigemachte, getrocknete und gereinigte Verbindung siedet bei 262°, also etwa 6° niedriger als die isomere. Die Analyse zeigte, dass die oben angeführte Formel richtig ist:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{15}NO$
C	72.66	72.72 pCt.
H	8.73	9.09 »
N	8.63	8.48 »

Aethylphenylpropylalkin, $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_3H_6OH \end{array} \right.$

Entsteht beim dreitägigen Erhitzen gleicher Moleküle Aethylanilin und Propylenchlorhydrin auf 120°. Siedepunkt der farblosen, in Wasser unlöslichen, nur äusserst schwach basischen Verbindung 261—263°.

Das Resultat der Analyse war:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{17}NO$
C	73.95	73.74 pCt.
H	9.71	9.50 »
N	8.10	7.82 »

Salze und sonstige Derivate wurden auch von diesem Alkin nicht erhalten.

Hier möchte ich noch eines Körpers Erwähnung thun, welchen ich erhielt, als ich versuchte, bei Einwirkung von Aldehyden auf secundäre Basen zu alkinartigen Verbindungen zu gelangen. In der Hoffnung, dass eine Reaktion gemäss dem folgenden Schema stattfinden würde, $C_6H_5CHO + C_5H_{10}NH = \left. \begin{array}{l} C_5H_{10} \\ C_6H_4CH_2OH \end{array} \right\} N$, mischte ich gleiche Moleküle Bittermandelöl und Piperidin. Sofort findet eine Einwirkung statt, indem das Gemisch sich erwärmt und zum Theil erstarrt. Durch mehrstündiges Erhitzen der Mischung im geschlossenen Rohr wird die Reaktion zu Ende geführt. Der feste, krystallinische, intensiv nach den Componenten riechende Röhreninhalt wird mehrfach gepresst und umkrystallisirt, zuletzt aus warmem Aceton. So erhält man schön ausgebildete, farblose, durchsichtige Prismen von starkem Glanze, die an feuchter Luft noch immer einen deutlichen, wenn auch schwachen Geruch nach Benzaldehyd und Piperidin von sich geben.

Die Analyse zeigte aber, dass diese Prismen das gewünschte Alkin, $\left. \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_6H_4CH_2OH \end{matrix} \right\} N$, nicht darstellten, dass sie vielmehr gar keinen Sauerstoff enthielten, denn die Elementaranalyse ergab:

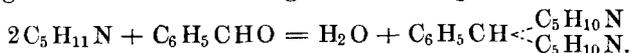
C	78.61	79.12 pCt.
H	10.06	10.28 »
N	10.85	10.85 »
	<u>99.52</u>	<u>100.25 pCt.</u>

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{17}NO$ muss aber enthalten:

C	75.39 pCt.
H	8.9 »
N	7.33 »
O	8.38 »

lag also sicherlich nicht vor.

Die von mir gefundenen Zahlen stimmen aber sehr wohl überein mit den von der Theorie für einen Körper geforderten, der aus zwei Molekülen Piperidin und einem Molekül Benzaldehyd unter Austreten eines Moleküls Wasser entstehen könnte, einen Körper also, dessen Bildung und Struktur durch folgende Gleichung erläutert wird:



Diese Verbindung, die ich als Benzaldipiperyl bezeichnen möchte, muss nach der Theorie enthalten:

C	79.07 pCt.
H	10.08 »
N	10.85 »

Es besteht wohl kein Zweifel, dass diese Substanz mit der von mir gefundenen übereinstimmt, zumal da es mir gelang, dieselbe aus zwei Molekülen Piperidin und einem Molekül Bittermandelöl in noch ausgiebigerer Weise darzustellen. Den Krystallen, deren Schmelzpunkt bei $80-81^{\circ}C$ liegt, kann die Eigenschaft einer Base nicht mehr zugeschrieben werden. Sie sind ausserordentlich zersetzlich, werden schon von verdünnter Salz- oder Essigsäure in Bittermandelöl und Piperidin zerlegt. Sogar beim Kochen mit Wasser werden sie in wenig Minuten zersetzt.