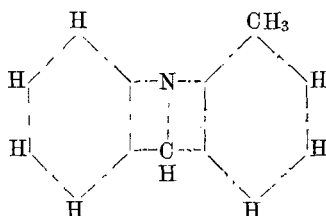


Das Hauptprodukt scheint in diesem Falle, soweit ich es bisher untersucht habe, ein Methylcarbazol zu sein, welches das Methyl in einem der beiden Benzole enthält.

Wie die Tolyphenylamine verhalten sich auch die Ditolyamine. Orthoditolyamin liefert neben Acridin ein methylieres Acridin, dem der Bildung nach die Formel



zukommt. Dasselbe gleicht in seinen Eigenschaften dem Acridin, schmilzt aber niedriger. Paraditolyamin liefert dagegen kein Acridinderivat.

Genf.

335. F. Krafft: Ueber einige höhere Acetylenhomologe und den Erstarrungspunkt als Vergleichungstemperatur.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Im Anschluss an zwei vorausgehende Untersuchungen, von welchen die eine (diese Berichte XV, 1687) zahlreiche höhere Glieder der Paraffinreihe C_nH_{2n+2} zum ersten Male im Zustande der Reinheit, durch Synthese, dargestellt hat, während die andere (diese Berichte XVI, 3018) mit Hülfe einer einfachen Gewinnungsmethode zu den höheren Olefinen C_nH_{2n} führte, soll nunmehr auch über einige aus den letztgenannten Körpern durch Wasserstoffentziehung unschwer erhältliche Acetylenhomologe C_nH_{2n-2} kurz berichtet werden.

Löst man Dodecylen $C_{12}H_{24}$ im mehrfachen Gewichte Schwefelkohlenstoff, kühlt durch eine Kältemischung gut ab und setzt ein Molekül gleicherweise verdünntes Brom langsam und unter Umschütteln zu, so bildet sich Dodecylenbromid $C_{12}H_{24}Br_2$. Dasselbe bleibt nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs als Flüssigkeit zurück, und kann durch Behandlung mit sehr schwachem Weingeist, von welchem es in der Kälte kaum aufgenommen wird, durch Waschen mit Wasser, worin es als unlösliches Oel untersinkt, und Trocknen

über Schwefelsäure leicht analysenrein erhalten werden. Eine Brombestimmung ergab 48.79 pCt. Brom, während die Formel $C_{12}H_{24}Br_2 = 48.78$ pCt. Brom verlangt. Die Substanz, deren schwacher Geruch nur noch wenig an denjenigen des Aethylenbromids erinnert, bildet ein farbloses, bei sehr starker Abkühlung durch schweflige Säure alsbald krystallinisch erstarrendes und dann wieder bei -15° schmelzendes Präparat. — Um diesem Bromid die Elemente $2BrH$ zu entziehen, wurde dasselbe, sowie es nach dem völligen Abdunsten des Kohlendisulfids als Rohprodukt resultirte, zunächst im offenen Gefäss mit alkoholischem Kali erwärmt und das hierbei nach dem Ausfällen mit Wasser erhaltene Produkt nochmals mit demselben Reagens im Einschmelzrohr oder Autoclaven während vier bis fünf Stunden auf circa 150° erhitzt. Das schliesslich durch Wasserzusatz abgeschiedene Hydrocarbür geht sofort bis auf wenige Tropfen innerhalb $3-4^{\circ}$ über und lässt sich ohne besonderen Verlust durch zwei- bis dreimaliges Rectificiren im luftverdünnten Raume constant siedend und rein erhalten. Es resultirt so das Dodecyliden $C_{12}H_{22}$, welches unter 15 mm bei 105° übergeht; durch schweflige Säure kann es leicht zum Erstarren gebracht werden, und schmilzt dann gegen -9° . Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab 86.97 pCt. Kohlenstoff und 13.40 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{12}H_{22} = 86.75$ pCt. Kohlenstoff und 13.25 pCt. Wasserstoff berechnen. Das Volumgewicht dieser Substanz, bezogen auf Wasser von 4° , wurde für einige Temperaturen beobachtet $d_0 = 0.8030$; $d_{15} = 0.7917$; $d_{32.5} = 0.7788$. Für den Erstarrungspunkt leitet sich daraus mit grosser Annäherung ab $d_{-9} = 0.8097$.

Ein weiteres Acetylenhomologon mit 14 Kohlenstoffatomen wurde nach demselben Verfahren aus dem correspondirenden Olefin $C_{14}H_{28}$ gewonnen. Letzteres, das Tetracyclen, vereinigt sich mit Brom zu dem Tetracyclenbromid $C_{14}H_{28}Br_2$. Dieses Bromid wurde ebenfalls unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln leicht analysenrein erhalten, und bildete dann eine bei 0° schmelzende, für gewöhnlich also flüssige Substanz, mit einem gefundenen Bromgehalt von 44.89 pCt. (berechnet 44.94 pCt. Brom). Alkoholisches Kali, zuerst im offenen Gefäss und dann bei 150° angewandt, führt das Tetracyclenbromid vollständig in den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ über. Bildet man dessen Namen aus dem Zahlwort mit Anhängung der Endsylben »yliden« (die sich von dem für die Paraffine gewählten »an«, und besonders auch von dem für die Olefine benutzte »ylen« sehr deutlich unterscheiden), so hat man also das Tetracycliden $C_{14}H_{26}$. Dasselbe bildet bei tieferen Temperaturen eine grosskrystallinische Masse, welche bei $+6.5^{\circ}$ schmilzt und unter einem Druck von 15 mm bei 134° siedet. Die Verbrennung ergab 86.30 pCt. Kohlenstoff und 13.42 pCt. Wasserstoff, die Theorie verlangt 86.60 pCt. Kohlenstoff

und 13.40 pCt. Wasserstoff. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit war $d_{6.5} = 0.8064$; $d_{15.2} = 0.8000$; $d_{30} = 0.7892$. Mit Brom vereinigt sich das Tetradecyliden, wie auch seine übrigen hier beschriebenen Homologen, unter starkem Zischen.

Versuche zur Darstellung eines Hydrocarbürs $C_{16}H_{30}$ sind bereits von Chydenius angestellt worden und beschreibt derselbe ein bei -25° schmelzendes, aber zweifelsohne stark verunreinigtes Präparat unter dem Namen »Cetylen«. (Compt. rend. 64, 180; Ann. Chem. Pharm. 143, 267.) Gutes Ausgangsmaterial und eine wesentlich verbesserte Methode gestatten indessen auch hier die Reindarstellung mit Sicherheit und selbst in grossem Mafsstabe, wenn man von dem unlängst (diese Berichte XVI, 3022) genauer beschriebenen Ceten $C_{16}H_{32}$ aus Wallrath ausgeht. Zunächst stellt man sich das Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$ dar, einen schon bei 0° aus schwachem Weingeist umkrystallisirbaren Körper, dessen Schmelzpunkt bei 13.5° liegt. Die Analyse dieses Bromids ergab 41.79 pCt. Brom, in Uebereinstimmung mit der Rechnung für $C_{16}H_{32}Br_2 = 41.66$ pCt. Brom. — Durch alkoholisches Kali erhält man aus dem Cetenbromid einen bei Zimmertemperatur festen Kohlenwasserstoff, das Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$. Auf einem Uhrglase geschmolzen, erstarrt dasselbe leicht zu grossen glasglänzenden und harten Krystalltafeln, welche bei 20° schmelzen. Im luftverdünnten Raume siedet es unter 15 mm bei 160° . Die Elementaranalyse gab 86.38 pCt. Kohlenstoff und 13.60 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{16}H_{30} = 86.49$ pCt. Kohlenstoff und 13.51 pCt. Wasserstoff verlangt. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Körpers war $d_{20} = 0.8039$; $d_{30} = 0.7969$. — Ein mit Sicherheit homologenfreies Hexadecyliden wurde zum Vergleich mit dem vorstehenden Produkte noch aus Hexadecylen $C_{16}H_{32}$, zu dessen Bereitung synthetischer Hexadecylalkohol gedient hatte, dargestellt. Wie sich infolge der früher (l. c.) nachgewiesenen Identität beider Ausgangsmaterialien von selbst versteht, wurden für dies zweite Hexadecylidenpräparat genau die obigen Eigenschaften beobachtet, nämlich der Schmelzpunkt 20° , das spezifische Gewicht der Flüssigkeit zu $d_{20} = 0.8037$, und der Siedepunkt 160° unter 15 mm Druck.

An die vorstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffe reiht sich zunächst noch ein vierter an: das Homologon des Acetylen mit 18 Kohlenstoffatomen. Auch dieser Körper ist leicht zu gewinnen, sobald man über die nöthigen Mengen des früher von mir beschriebenen Octadecylalkohols $C_{18}H_{38}O$ verfügt. Man führt denselben in Octadecylen $C_{18}H_{36}$ über und stellt dann durch Bromaddition das Octadecylenbromid $C_{18}H_{36}Br_2$ dar. Dieser Körper ist in Weingeist schwer löslich und krystallisirt daraus leicht in silberglänzenden Blättern, die bei 24° schmelzen. Die Brombestimmung wies 38.88 pCt. Brom nach, für $C_{18}H_{36}Br_2$ berechnen sich 38.83 pCt. Brom. — Mit

Hilfe von alkoholischem Kali erhält man aus dem Bromid wieder in gewöhnlicher Weise den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Octadecyliden $C_{18}H_{34}$. Völlig durch Vacuumdestillation und scharfes Auspressen gereinigt, bildet dasselbe eine grossblättrige, bei 30° schmelzende und unter 15 mm Druck bei 184° siedende Substanz. Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab 86.53 pCt. Kohlenstoff und 13.87 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{18}H_{34} = 86.40$ pCt. Kohlenstoff und 13.60 pCt. Wasserstoff verlangt. Das spezifische Gewicht des eben geschmolzenen Octadecylidens beträgt $d_{30} = 0.8016$.

Eine tabellarische Zusammenstellung ergibt für die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der höheren Acetylenhomologen:

Formel	Schmelzpunkt	Spec. Gewicht eben geschm.	Siedepunkt unter 15 mm
Dodecyliden $C_{12}H_{22}$	-9°	$d_{-9} = 0.8097$	105°
Tetradecyliden $C_{14}H_{26}$	6.5°	$d_{6.5} = 0.8064$	134°
Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$	20°	$d_{20} = 0.8039$	160°
Octadecyliden $C_{18}H_{34}$	30°	$d_{30} = 0.8016$	184°

Es erscheint von Interesse, die vorstehenden Versuchsergebnisse mit den früher für die hochmolecularen Paraffine und Olefine erzielten in Verbindung zu bringen, und zwar zunächst kurz die spezifischen Gewichte dieser drei Körperreihen zu betrachten. Das sorgfältige Einzelstudium von 19 höheren Normalparaffinen und die Bestimmung von deren Dichte unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes führte vor etwa zwei Jahren zu dem rein empirischen Satze: »Gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht«. Einige der damals (diese Berichte XV, 1720—21) vollständig zusammengeordneten Daten mögen hier wiederum folgen:

Paraffine $C_n H_{2n+2}$	Zusammensetzung	Spec. Gew. (S) [eben geschm.]	Mol.-Gew. (M) $H_2 = 2$	Mol.-Vol. $\frac{M}{S}$	Differenzen
Dodecan $C_{12}H_{26}$. .	84.71 pCt. C 15.29 » H	$d_{-12} = 0.7731$	170	219.9	} 35.5
Tetradecan $C_{14}H_{30}$.	84.85 » C 15.15 » H	$d_{4.5} = 0.7753$	198	255.4	
Hexadecan $C_{16}H_{34}$.	84.96 » C 15.04 » H	$d_{18} = 0.7754$	226	291.4	} 36
Octadecan $C_{18}H_{38}$.	85.04 » C 14.96 » H	$d_{28} = 0.7768$	254	326.9	

Die grosse Einfachheit des gewonnenen Resultats forderte zu weiterer experimenteller Bestätigung auf. Als zunächstliegende Erklärungsgründe für die Gleichheit der specifischen Gewichte eben geschmolzener Normalparaffine erschienen die Aehnlichkeit ihrer procentischen Zusammensetzung und ihre völlig analoge (»normale«) Constitution. Dann mussten aber auch die specifischen Gewichte der höheren Olefine, $C_n H_{2n}$, welche alle den nämlichen Kohlenwasserstoffgehalt besitzen, eine grosse Uebereinstimmung untereinander aufweisen. Ferner war zu erwarten, dass dieselben sich mit ihrem Volumgewichte von demjenigen der procentisch ähnlichen Paraffine nicht allzuweit entfernen würden. — Aus der unlängst (diese Berichte XVI, 3018) mitgetheilten Darstellung und Untersuchung der höheren Olefine ergibt sich, wie folgende Tabelle zeigt, nun ebenfalls der rein empirische Satz: »Gleiche Volume geschmolzener Olefine haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht«.

Olefine $C_n H_{2n}$	Zusammensetzung	Spec. Gew. (S) [eben geschm.]	Mol.-Gew. (M) $H_2 = 2$	Mol.-Vol. $\frac{M}{S}$	Differenzen
Dodecylen $C_{12} H_{24}$	85.71 pCt. C 14.29 » H	$d_{-31} = 0.7954$	168	211.2	} 35.7 } 36 } 35.7
Tetradecylen $C_{14} H_{28}$	do.	$d_{-12} = 0.7936$	196	246.9	
Hexadecylen $C_{16} H_{32}$	do.	$d_4 = 0.7917$	224	282.9	
Octadecylen $C_{18} H_{36}$	do.	$d_{18} = 0.7910$	252	318.6	

Wenn der Versuch hier eine völlige Gleichheit der Volumgewichte ebensowenig wie bei den Paraffinen constatiren konnte, so rührt die sehr kleine Abnahme des specifischen Gewichts beim Aufsteigen in dieser Reihe vielleicht daher, dass nach oben der Charakter dieser Moleküle als »kohlenstoffreicherer« oder »ungesättigter« immer mehr zurücktritt. Eine derartige Störung wurde von vorneherein (diese Berichte XV, 1723) für möglich gehalten.

Bei den in dieser letzten Mittheilung neu beschriebenen höheren Acetylenhomologen zeigt sich eine weitere, nicht weniger augenfällige Wiederholung der zuerst an den Paraffinen beobachteten Gesetzmässigkeit. Wie aus dem nachfolgenden Schema ersichtlich, gilt auch für diese neuen Kohlenwasserstoffe der empirische Satz: »Gleiche Volume geschmolzener Acetylene haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht.«

Acetylene $C_n H_{2n-2}$	Zusammensetzung	Spec. Gew. (S) [eben geschm.]	Mol.-Gew. (M) $H_2 = 2$	Mol.-Vol. $\frac{M}{S}$	Differenzen
Dodecyliden $C_{12}H_{22}$	86.75 pCt. C 13.25 » H	$d_{-9} = 0.8097$	166	205.0	} 35.5
Tetradecyliden $C_{14}H_{26}$	86.60 » C 13.40 » H	$d_{-5} = 0.8064$	194	240.5	
Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$	86.49 » C 13.51 » H	$d_{-30} = 0.8039$	222	276.1	} 35.6
Octadecyliden $C_{18}H_{34}$	86.40 » C 13.60 » H	$d_{-30} = 0.8016$	250	311.8	

Wie leicht erklärlich, ist das specifische Gewicht dieser Substanzen ein sichtlich höheres, als dasjenige der wasserstoffreicheren Olefine oder gar der gesättigten Paraffine. Ferner zeigt sich auch hier, noch etwas deutlicher als bei den Olefinen, nach oben in der Reihe eine geringe Abnahme des specifischen Gewichts, die offenbar dem wachsenden Wasserstoffgehalt, oder wenn man will auch hier dem wie für die Olefine abnehmenden Störungsgrunde zuzuschreiben sein dürfte. Unstreitig bleibt aber doch in dieser wie in den beiden andern Körpergruppen die sehr annähernde Uebereinstimmung des Volumgewichts der Hauptgegenstand des Interesses. Indem man das Molekulargewicht durch das specifische Gewicht dividirt, erhält man die in obigen Tabellen ebenfalls angegebenen Molekularvolumina der eben geschmolzenen Kohlenwasserstoffe. Für sämtliche drei Gruppen ist nun die einem Zuwachs des Molekulargewichts um C_2H_4 entsprechende Zunahme des Molekularvolumens eine nahezu constante = 35.7.

Damit ist der schon früher bei den Normalparaffinen (diese Berichte XV, 1725), unter Mitberücksichtigung von eben geschmolzenen Säuren, $C_n H_{2n} O_2$, und Ketonen, $C_n H_{2n} O$, aufgestellte Satz: »Gleiche Volume von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten haben gleiches Gewicht« oder »das Molekularvolumen von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten ist dem Molekulargewicht direkt proportional« (resp. »wächst zugleich mit demselben«) für ein weites Gebiet mit grosser Sicherheit als gültig erwiesen. Schon in der erwähnten Abhandlung wurde (p. 1726) darauf hingedeutet, dass diese Proportionalität von Molekularvolumen (der eben geschmolzenen Substanzen) und Molekulargewicht eine um so vollkommenere sein müsse, je ähnlicher die Zusammensetzung der fraglichen Substanzen derjenigen $n(CH_2)$ oder $n(C_2H_4)$ wird. Je grösser der Werth von n , um so mehr werden nämlich die Störungen, welche durch die Anwesenheit gewisser im Molekül von der Theorie angenommener Radikale (wie beispielsweise einer Carboxylgruppe, Hydroxylgruppe,

sogenannter doppelgebundener Kohlenstoffatome) verursacht sind, in den Hintergrund treten und um so reiner wird das von mir für den Anfangspunkt des tropfbar flüssigen Zustandes aufgestellte Volumgesetz sich zeigen.

Diesen Anforderungen kommt von den oben genannten Körpern wohl am nächsten das Octadecylen, $C_{18}H_{36} = 9(C_2H_4)$. Multiplicirt man nun die durch eine Molekulargewichtszunahme von (C_2H_4) bedingte Molekularvolumzunahme von 35.7 mit 9, so findet man durch eine solche, natürlich nur approximative Rechnung für das Molekularvolumen des Octadecylens = 321.3. In grosser Annäherung an diesen Werth wurde thatsächlich 318.6 beobachtet. Während dergestalt die Störungen beim Aufsteigen in den homologen Reihen, wie aus meinen Untersuchungen sich sehr deutlich ergibt, immer geringfügiger werden, nehmen dieselben, z. B. der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung zweier benachbarten Homologen, nach dem Anfang solcher Reihen hin bekanntlich immer mehr zu. Man wird hier also in der Regel nicht mehr mit »procentisch und thermisch vergleichbaren« Flüssigkeiten zu thun haben.

Demgemäss ist es nicht zu verwundern, dass R. Schiff, welcher sich im Gegensatz zu dem von mir eingeschlagenen Untersuchungsweg einer kürzlich (Ann. Chem. Pharm. 223, 247) erschienenen Mittheilung zufolge mit dem Volumgewicht einiger Anfangsglieder von homologen Reihen beschäftigt hat, bei Flüssigkeiten von sehr verschiedener Zusammensetzung und Constitution keine constante Molekularvolumzunahme für die Differenz CH_2 beobachten konnte. Immerhin dürfte eine positive Erklärung solcher abweichenden Molekularvolumänderungen manches Interessante zu Tage fördern. — Dass isomere Substanzen nicht »thermisch vergleichbar« sind, tritt in deren stets verschiedenem specifischen Gewichte deutlich zu Tage und ist eine längst bekannte Thatsache. Der von Schiff erbrachte specielle Nachweis derselben auch für den Erstarrungspunkt einiger Flüssigkeiten ist gewiss bemerkenswerth, steht aber in keiner direkten Beziehung zu dem von mir unter dem ausdrücklichen Vorbehalte »procentischer und thermischer« Vergleichbarkeit aufgestellten Volumgesetz.

Aus den experimentellen Untersuchungen, welche sich zunächst auf die höheren Partien wichtiger homologer Reihen erstreckt haben, ergibt sich die einfache Thatsache, dass der Erstarrungspunkt für ausgedehnte Reihen von Flüssigkeiten ein scharf gekennzeichneter Punkt der physikalischen Vergleichbarkeit ist.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1884.