

325. F. Krafft und L. Reuter: Zur Kenntniss der höheren Acetylenhomologen.

(Eingegangen am 11. Juli).

Ausgehend von den höheren Olefinen — die ihrerseits aus den entsprechenden normalprimären Alkoholen $C_nH_{2n+1} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ mittelst Wasserabspaltung gewonnen werden und daher gemäss den jetzigen Anschauungen unzweifelhaft die Constitution $C_nH_{2n+1} \cdot CH:CH_2$ besitzen — hat der Eine von uns vor bereits acht Jahren einige höhere Acetylenhomologen¹⁾ gewinnen und deren physikalische Constanten mit grosser Genauigkeit feststellen können. Es handelte sich damals wesentlich um eine experimentelle Bestätigung der interessanten Thatsache, dass »der Erstarrungspunkt für ausgedehnte Reihen von Flüssigkeiten ein scharf gekennzeichneter Punkt der physikalischen Vergleichbarkeit« ist. Hier muss diese eigenartige Tendenz jener Untersuchung nur deshalb angedeutet werden, um zu erklären, warum mit der Beschreibung von vier neuen, verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen nicht auch sogleich die Erörterung von deren Constitution, einer für den reinen Chemiker sicherlich fundamentalen Frage, verbunden wurde. Für gewisse damals angebahnte Probleme, zu deren Wiederaufnahme der Eine von uns bald wieder die nöthige Musse zu finden hofft, war eben diese Frage von nebensächlicher Bedeutung, nachdem aus den Eigenschaften jener Acetylene zur Evidenz hervorging, dass dieselben der nämlichen homologen Reihe im engsten Sinne des Worts angehören. Im Uebrigen sieht man auf den ersten Blick, dass den in üblicher Weise zur Gewinnung jener höheren Acetylenhomologen benutzten Dibromiden $C_nH_{2n+1} \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ die zwei Bromwasserstoffmoleküle in verschiedener Weise entzogen werden können und dass hierbei nicht nothwendiger Weise »monosubstituirte« oder »wahre« höhere Acetylene $C_nH_{2n+1} \cdot C:CH$ entstehen müssen²⁾. Schon bei jener ersten Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die Acetylene, vom Dodecyliden, $C_{12}H_{22}$, bis zum Octadecyliden, $C_{18}H_{34}$, mit Metallsalzen, insbesondere mit Silber- und Kupferlösung, keine Niederschläge geben und sich somit nicht wie »wahre Acetylene« verhalten; diese Beobachtung wurde indessen, weil rein negativ und bei Körpern von so hohem Moleculargewicht vielleicht nicht ganz zuverlässig, damals noch nicht mitgetheilt, sondern bloss zur Benutzung bei späterer Veranlassung zur Seite gelegt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1372.

²⁾ Demgemäss hat auch das Handbuch von Beilstein (2. Aufl. Bd. I, S. 152 resp. S. 164) jene hochmolecularen Olefine $C_{12}H_{24}$ etc. in obenstehender rationaler Weise formulirt, den höheren Acetylenen dagegen die einfache Molecularformel belassen.

Neuerdings nun hat A. Faworsky¹⁾ Untersuchungen veröffentlicht über die Umwandlung monosubstituierter Acetylene in disubstituierte, z. B. des Propylacetylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, (Sdp. 48 bis 50°) in Methyläthylacetylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$, (Sdp. 55.5— 56°), durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf etwa 170° . Disubstituierte Acetylene, welche nicht mehr fähig sind, mit ammoniakalischen Silber- oder Kupferlösungen Niederschläge zu geben, müssen hiernach auch dann resultiren, wenn den Alkylendibromiden, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, Bromwasserstoff durch alkoholisches Kali bei solchen hohen Temperaturen entzogen wird. Bei der Darstellung der höheren Acetylene durch den Einen von uns war dieses aber geschehen (vgl. l. c.), da mit genanntem Reagenz Kohlenwasserstoffe von scharf charakterisirten Eigenschaften nur so glatt erhalten werden konnten. Es erschien daher nach Obigem wahrscheinlich, dass die Kohlenwasserstoffe nicht die monosubstituirten Acetylene, welche den betreffenden Molecularformeln entsprechen, sind, sondern Isomere derselben.

Die Versuche, deren Mittheilung wir uns nachstehend gestatten, haben in der That ergeben, 1. dass die bisher bekannten höheren Acetylenhomologen, vom Dodecyliden aufwärts, als disubstituierte Acetylene aufgefasst werden können; 2. dass sich dieselben durch Einwirkung von metallischem Natrium bei $200\text{--}250^\circ$ in die isomeren monosubstituirten Acetylene überführen lassen; 3. dass sich diese monosubstituirten oder wahren höheren Acetylene, die mit Metallsalzen die bekannten Niederschläge liefern, sehr leicht auch direct aus den höheren Alkylendibromiden durch Einwirkung von trockenem Kalihydrat gewinnen lassen; 4. dass dieselben monosubstituirten Acetylene durch Erhitzen mit alkoholischem Kali über 150° in die stabileren disubstituirten Acetylene umgelagert werden — ganz so, wie Faworsky das für die Anfangsglieder der Acetylenreihe durch seine in Butlerow's Laboratorium unternommenen Arbeiten hat feststellen können. Von wesentlichem Nutzen für die Unterscheidung mono- und disubstituierter Acetylene ist uns weingeistiges Silbernitrat gewesen, ein Reagenz, dessen Einwirkung auf acetylenartige Substanzen ja schon länger bekannt ist, auf dessen Empfindlichkeit aber neuerdings von Béhal²⁾ besonders hingewiesen wurde: auch mit unseren hochmolecularen monosubstituirten Acetylenen erhielten wir Niederschläge, deren Zusammensetzung völlig mit derjenigen der Silberverbindungen im Anfang der homologen Reihe übereinstimmt, und dabei ist die Reaction auch hier oben noch mit Milligrammen des Kohlenwasserstoffs sehr deutlich wahrnehmbar; beispielsweise giebt das unten zu beschreibende Tetradecylacetylen, $\text{C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, mit Silbernitrat in weingeistiger Lösung $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Ag} \cdot \text{AgNO}_3$.

¹⁾ Diese Berichte XX, R. 781; XXI, R. 177.

²⁾ Diese Berichte XXI, R. 609.

I. Hexadecyliden oder Methyltridecylacetylen,
 $C_{13}H_{27} \cdot C : C \cdot CH_3$, und Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29} \cdot C : CH$.

Erwärmt man Hexadecylenbromid, $C_{16}H_{32}Br_2$, mit der erforderlichen Menge stark verdünnten alkoholischen Kalis einige Zeit auf 40—50°, dann verschwindet das in Alkohol schwer lösliche Bromid unter gleichzeitiger Ausscheidung von Bromkalium und in Lösung befindet sich Monobromhexadecylen, $C_{16}H_{31}Br$. Giesst man in Wasser, dann scheidet sich dasselbe als Oel aus, welches nach dem Trocknen unter ca. 18 mm bei 198—200° siedet.

0.37145 g gaben 0.8631 g Kohlendioxyd und 0.3419 g Wasser.

0.1585 g gaben 0.09847 g Bromsilber; 0.55775 g gaben 0.3490 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{31}Br$
C	63.29	—	63.36 pCt.
H	10.23	—	10.26 »
Br	26.43	26.62	26.38 »

Die höheren Acetylene entstehen also, wie die Bildung des Monobromhexadecylens beweist, genau wie die niederen Homologen aus den Alkylenbromiden unter intermediärer Bildung monosubstituierter Olefine. — Zur weiteren, vollständigen Bromwasserstoffabspaltung wurde das Monobromhexadecylen mit alkoholischem Kali in geringem Ueberschuss unter Druck erhitzt und hierbei die Temperatur bis auf 200° gesteigert, um die umlagernde Wirkung des Reagens so weit als möglich sich vollziehen zu lassen. Der nach dem Waschen durch eine Vacuumdestillation vorgereinigte Kohlenwasserstoff schmolz bei Zimmertemperatur; nachdem er zur Beseitigung anhaftender Oelspuren scharf ausgepresst war, lag der Schmelzpunkt bei 20° und der Siedepunkt unter 15 mm bei 160°, genau wie bei dem früher beschriebenen Hexadecyliden, mit welchem das Präparat auch in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmte. Mit weingeistigem Silbernitrat gab dieses Endproduct der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Hexadecylenbromid nicht die allergeringste Fällung: die von den obengenannten Forschern für die niederen Acetylene gewonnenen Resultate, sowie die nachstehenden Beobachtungen berechtigen deshalb dazu, das Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$ (Schmp. 20°) als ein Methyltridecylacetylen, $C_{13}H_{27} \cdot C : C \cdot CH_3$, anzusprechen.

Es wurden nun 5 g dieses Hexadecylidens mit 0.5 g metallischem Natrium in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und diese nach dem Evacuiren zugeschmolzen. Die Einwirkung des Metalls auf den Kohlenwasserstoff erfolgt erst bei 200—220° und wird zweckmässig durch zeitweiliges Umschütteln zur Vertheilung des geschmolzenen Natriums unterstützt. Nach 15—20-stündigem Erwärmen auf jene Temperatur war weitaus die grösste Menge der angewandten

Substanz in eine gallertartige Seife übergeführt. Diese Natriumverbindung wurde durch Waschen mit trockenem Aether von beigemengtem Kohlenwasserstoff — anscheinend dem durch den entbundenen Wasserstoff gebildeten Reductionsproduct — befreit und hierauf durch Eintragen in Alkohol zerlegt. Wasserzusatz schied ein leicht schmelzendes Acetylen aus, das unter 15 mm gegen 156° destillirte und mit weingeistigem Silbernitrat, im Gegensatz zum Hexadecyliden, schon in den kleinsten Mengen eine intensive Fällungsreaction gab. Ein Theil der vom neuen Kohlenwasserstoff erhaltenen 2 g wurde in Form dieser Silberverbindung gefällt, letztere mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.4254 g gaben 0.594 g Kohlendioxyd und 0.2303 g Wasser.

0.424 g gaben 0.243 g Chlorsilber = 0.18287 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{29}Ag_2NO_3$
C	38.09	38.53 pCt.
H	6.01	5.82 »
Ag	43.13	43.21 »

Das Hexadecyliden oder Methyltridecylacetylen wird mithin durch metallisches Natrium in ein wahres Acetylen, seiner Zusammensetzung nach Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}$. C:CH, umgewandelt.

Wichtig für die Beschaffung grösserer Mengen des Tetradecylacetylen ist es, dass man dasselbe auch direct aus Hexadecylbromid durch Einwirkung von alkoholfreiem Kalihydrat gewinnen kann. Um vollständige Umwandlung in den Acetylenkohlenwasserstoff zu erzielen, wurde das Bromid zweimal unter nicht zu stark vermindertem Druck während einiger Zeit mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt und sodann abdestillirt. Da das Glas unter diesen Umständen kaum angegriffen wird, konnte die Operation in geräumigen, nicht zu dünnwandigen Siedekolben vorgenommen werden, ohne dass hierbei trotz öfterer Wiederholung auch nur einmal eine Störung des Versuchs eingetreten wäre. — Hat man das Hexadecylbromid im sehr stark luftverdünnten Raume bloss kurze Zeit mit Kalihydrat erwärmt, dann erhält man nur ein Oel vom Siedepunkt des Monobromhexadecylens. Allein dieses, auch wenn man es durch verdünntes alkoholisches Kali in der oben angegebenen Weise aus Hexadecylbromid gewonnen hat, lässt sich durch weitere Einwirkung von alkoholfreiem Kalihydrat in Tetradecylacetylen überführen. Der Versuch, welcher dazu diente, festzustellen, dass man aus Monobromhexadecylen nicht nur Methyltridecylacetylen (Hexadecyliden), sondern auch Tetradecylacetylen bereiten kann, wurde so ausgeführt, dass das Monobromür zu Kalihydrat, welches bereits in einem Kolben unter 12 mm Druck geschmolzen war, aus einem Scheidetrichter tropfenweise zufloss; derart kann man das starke Aufschäumen, wie es sonst bei Einwirkung des Kalihydrats auf die gesammte Bromidmenge eintritt, auf ein Minimum beschränken.

— Auf eine oder die andere Weise dargestellt, lässt sich das Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{28}$. C:CH, sehr leicht durch Rectification im stark luftverdünnten Raume und scharfes Auspressen bei Winterkälte, wodurch der Schmelzpunkt noch um $1-2^{\circ}$ steigt, rein erhalten: die gross-krystallinische Masse schmilzt dann bei 15° und siedet unter einem Druck von 15 mm völlig constant bei 155° . Das spec. Gewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs ist $D_{15} = 0.7999$; $D_{20} = 0.7965$.

0.1600 g gaben 0.5053 g Kohlendioxyd und 0.1985 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{30}$
C	86.12	86.49 pCt.
H	13.78	13.51 »

Mit einer weingeistigen Silbernitratlösung giebt das Tetradecylacetylen sofort eine höchst intensive, flockige, weisse Fällung. Da hierbei 1 Mol. Kohlenwasserstoff 2 Mol. Silbernitrat verbraucht, wurde zur Darstellung dieser Verbindung 3.5 g Tetradecylacetylen in 10 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 5.35 g Silbernitrat in 5 ccm Wasser und 45 ccm Alkohol zugefügt. Der sofort entstandene blendend weisse, voluminöse Niederschlag wurde abfiltrirt, sorgfältig mit Alkohol und hierauf mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum betrug das Gewicht der Silberverbindung 7.4 g, während aus 3.5 g der Theorie nach 7.85 g erhalten werden müssten. Bei völlig quantitativem Arbeiten dürften sich hiernach solche höheren Acetylene auch aus Gemischen nahezu quantitativ abscheiden lassen.

0.4095 g der Silberverbindung gaben 0.5725 g Kohlendioxyd und 0.2213 g Wasser.

0.3433 g, mit Salpetersäure erhitzt, gaben 0.1974 g Chlorsilber.

0.5735 g gaben 13.0 ccm feuchten Stickstoff unter 746 mm und bei 12° .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{28}Ag_2NO_3$
C	38.13	38.53 pCt.
H	6.00	5.82 »
Ag	43.27	43.21 »
N	2.64	2.81 »

Die Zerlegung der Silberverbindung wurde mit einer etwas grösseren Menge derselben ausgeführt. Am besten eignet sich hierzu verdünnte Salzsäure und genügt es, das Gemisch in der Kälte mehrere Male durchzuschütteln und einige Zeit stehen zu lassen; der Eintritt der Reaction gibt sich alsbald durch Bildung des lichtempfindlichen Chlorsilbers zu erkennen. Von letzterem wird der in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff aufgesaugt und demselben schliesslich durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Unter 15 mm ging das Tetradecylacetylen wie vorher vollständig bei 155° über, und schmolz, in der Vorlage erstarrt, bei $13.5-14^{\circ}$, nach dem scharfen Auspressen wiederum definitiv bei 15° . Auch dieses Präparat wurde analysirt.

0.2757 g gaben 0.8740 g Kohlendioxyd und 0.3368 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{30}$
C	86.45	86.49 pCt.
H	13.57	13.51 »

Die Umwandlung des selbst in den kleinsten Spuren die Silberverbindung gebenden monosubstituirten Acetylen in das disubstituirte, welches mit alkoholischer Silberlösung nicht mehr reagirt, geschah durch Erhitzen mit alkoholischem Kali während etwa 10 Stunden auf 160—180°. Der wieder abgeschiedene Kohlenwasserstoff gab mit weingeistiger Silbernitratlösung nur noch eine schwache Opalescenz und schmolz bei 16—17°; durch scharfes Auspressen liess sich der Schmelzpunkt auf 20°, also denjenigen des Hexadecylidens (Methyltridecylacetylen), steigern und ebenso stellte sich der Siedepunkt nunmehr unter 15 mm auf 160° ein; mit Silberlösung gab das Präparat jetzt nicht mehr die geringste Reaction. Die Isomerisirung des Tetradecylacetylen zu Methyltridecylacetylen lässt sich, wenn man nicht zu viel alkoholisches Kali anwendet, recht glatt durchführen.

II. Octadecyliden oder Methylpentadecylacetylen,
 $C_{15}H_{31} \cdot C : C \cdot CH_3$, und Hexadecylacetylen, $C_{16}H_{33} \cdot C : CH$.

An einem Präparat des früher (l. c.) dargestellten und beschriebenen Octadecylidens vom Schmelzpunkt 30° und dem Siedepunkt 184° unter 15 mm wurde durch nochmaliges achtstündiges Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali auf 150° und sodann auf 200° constatirt, dass auf diese Weise keinerlei weitere Veränderung der Substanz mehr erfolgte. Der Kohlenwasserstoff, welcher hiernach als das Endproduct der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Octadecylenbromid anzusehen ist, gab zudem weder vor, noch nach der erwähnten Behandlung unter verschiedenen Bedingungen auch nur die allergeringste Reaction mit weingeistigem Silbernitrat. Unter Berücksichtigung des für die übrigen Homologen Beobachteten erscheint es danach wohl gerechtfertigt, dieses Octadecyliden als Methylpentadecylacetylen, $C_{15}H_{31} \cdot C : C \cdot CH_3$, aufzufassen.

Der isomere Kohlenwasserstoff, welcher die Eigenschaften eines wahren oder monosubstituirten Acetylen besitzt, lässt sich indessen auch hier ohne besondere Schwierigkeit aus demselben Ausgangsmaterial, dem Octadecylenbromid, $C_{18}H_{36} Br_2$, gewinnen. Hierzu wurde dieses mit geschmolzenem Kalihydrat unter vermindertem Druck erhitzt, sodann abdestillirt und dies ganze Verfahren nochmals wiederholt. Das alsbald krystallinisch erstarrende Präparat wurde zwischen Fließpapier ausgepresst, wodurch sein Schmelzpunkt sich auf 26° einstellte; unter 15 mm lag sein Siedepunkt bei 180° (während das isomere Octadecyliden, in genauer Uebereinstimmung mit der älteren Angabe, im gleichen Siedekolben und unter den nämlichen Umständen bei 184°

kochte). Das spezifische Gewicht des neuen Kohlenwasserstoffs, des Hexadecylacetylen, $C_{16}H_{33}.C:CH$, wurde für den flüssigen Zustand bestimmt: $D_{26} = 0.7983$; $D_{30} = 0.7955$.

0.3034 g gaben 0.9596 g Kohlendioxyd und 0.3746 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{33}$
C	86.26	86.40 pCt.
H	13.72	13.60 »

Durch weingeistiges Silbernitrat werden selbst die kleinsten Mengen des Hexadecylacetylen in Form einer unlöslichen, mikrokrystallinischen Silberverbindung niedergeschlagen. Ohne dass gerade mit quantitativer Sorgfalt gearbeitet worden wäre, lieferten nur 0.3 g Hexadecylacetylen 0.60 g Silbersalz, während der Theorie nach nicht mehr als 0.63 g entstehen können, wodurch übrigens zugleich, wie auch schon oben beim Tetradecylacetylen, der Beweis erbracht ist, dass mit trockenem Kalihydrat unter obigen Bedingungen nur wahre Acetylene aus den höheren Alkylenbromiden erhalten werden, völlig frei von ihren bisubstituirten Isomeren.

0.5793 g der Silberverbindung gaben 0.3153 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{33}Ag_2NO_3$
Ag	40.97	40.99 pCt.

III. Tetradecyliden oder Methylundecylacetylen,

$C_{11}H_{23}.C:C.CH_3$, und Dodecylacetylen, $C_{12}H_{25}.C:CH$.

Die Unfähigkeit, mit Silbernitrat unlösliche Niederschläge zu geben, sowie seine Darstellung mit Hilfe von alkoholischem Kali bei hoher Temperatur führen auch für das früher (l. c.) beschriebene Tetradecyliden vom Schmelzpunkt 6.5° und dem Siedepunkt 134° unter 15 mm zu dem Schlusse, dass dasselbe ein bisubstituirtes Acetylen, also Methylundecylacetylen, $C_{11}H_{23}.C:C.CH_3$, ist.

Bestätigt wird diese Ansicht hier wiederum dadurch, dass ein Isomeres von abweichenden Eigenschaften, das Dodecylacetylen, $C_{12}H_{25}.C:CH$, sich aus Tetradecylenbromid, $C_{14}H_{29}Br_2$, durch Erhitzen mit geschmolzenem Kalihydrat gewinnen lässt. Tetradecylenbromid, welches durch Anlagerung von Brom an Tetradecylen erhalten war und unter 15 mm fast vollständig von 203 bis 204° übergang, wurde in der oben beschriebenen Weise wiederholt mit geschmolzenem Kalihydrat destillirt und lieferte so Dodecylacetylen als farblose, unter 15 mm bei 128° siedende Flüssigkeit. Mit weingeistigem Silbernitrat gab es sofort den für die monosubstituirten Acetylene charakteristischen Niederschlag in Form eines weissen, mikrokrystallinischen Pulvers, das für die Analyse mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde.

0.5401 g Dodecylacetylsilbernitrat gaben 0.7099 g Kohlendioxyd und 0.2609 g Wasser.

0.2625 g gaben 0.1621 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{25}Ag_2NO_3$
C	35.84	35.67 pCt.
H	5.36	5.31 »
Ag	46.46	45.86 »

IV. Dodecyliden oder Methylnonylacetylen, $C_9H_{19} \cdot C : C \cdot CH_3$,
und Decylacetylen, $C_{10}H_{21} \cdot C : CH$.

Zur Vervollständigung der früheren Beobachtungen über die höheren Acetylenhomologen wurde schliesslich auch das von früher her noch in reichlicher Menge vorhandene Dodecyliden untersucht. Dieser bei -9° schmelzende und unter 15 mm bei 105° siedende Kohlenwasserstoff gab in alkoholischer Lösung mit weingeistigem Silbernitrat keinerlei Fällung oder auch nur Trübung — nach Vorstehendem Beweis genug, dass damals das Methylnonylacetylen, $C_9H_{19} \cdot C : C \cdot CH_3$, beschrieben worden ist.

Zudem lässt sich dieser Körper durch eintägiges Erhitzen mit metallischem Natrium auf $180-220^\circ$ in das isomere Decylacetylen, $C_{10}H_{21} \cdot C : CH$, umwandeln. Das zunächst gebildete Natriumsalz wurde mit trockenem Aether gewaschen, durch Alkohol zerlegt und der Kohlenwasserstoff auf Wasserzusatz abgeschieden. Er bildet eine unter 15 mm bei $95-97^\circ$ siedende Flüssigkeit. Mit weingeistigem Silbernitrat giebt er sofort einen weissen, flockigen Niederschlag. Wie ihre höheren Homologen, bildet die Silberverbindung ein blendendweisses, nach dem Trocknen im Exsiccator an der Luft und am Licht recht beständiges Krystallpulver. Während die höheren Silberverbindungen, auf dem Platinblech über die Flamme gebracht, schmolzen und dann unter lebhaftem Aufflammen verbrannten, zeigt das Decylacetylsilbernitrat bereits schwache Verpuffung. Auch bei Zersetzung der Silbersalze im Einschmelzrohr mit concentrirter Salpetersäure, zum Zweck der Silberbestimmung, wirkte die Säure am heftigsten auf die Decylacetylenverbindung unter starker Lichterscheinung und Wärmeentwicklung ein.

0.3490 g der Silberverbindung gaben 0.2248 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{21}Ag_2NO_3$
Ag	48.49	48.75 pCt.

Es mag noch erwähnt werden, dass auch mit wässrigen ammoniakalischen Lösungen von Silbernitrat, oder von Chlorsilber, oder von Kupferchlorür die höheren monosubstituirten oder wahren Acetylene, beim kräftigen Durchschütteln nicht zu geringer Mengen mit diesen Reagentien, feste unlösliche Verbindungen zu geben vermögen. Mit Tetradecylacetylen gaben ammoniakalische Silbernitrat- resp. Chlorsilberlösung weisse Niederschläge, die 46.2 resp. 44.3 pCt. Silber ent-

hielten, während die durch ammoniakalisches Kupferchlorür gebildete Verbindung ein zeisiggelbes krystallinisches Pulver war, das nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak ca. 21 pCt. Kupfer enthielt. Somit ist es nicht ganz leicht, auf diesen Wegen zu reinen Präparaten zu gelangen; nachdem jedoch das weingeistige Silbernitrat sich auch in den vorliegenden Fällen als ein vorzügliches Reagenz erwiesen hat, erscheint es für die meisten Zwecke einstweilen unnöthig, noch nach weiteren Fällungsmitteln für die Acetylene zu suchen.

Wie die physikalischen Constanten namentlich der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{34}$ und $C_{16}H_{30}$ zeigen, besitzen die disubstituirten Acetylene im Vergleich mit ihren Isomeren den höheren Schmelz- und Siedepunkt, sowie als Flüssigkeiten ein grösseres specifisches Gewicht (sowohl bei den respectiven Schmelzpunkten, wie auch bei den nämlichen Temperaturen).

Kohlenwasserstoffe	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm	Specif. Gewicht
Octadecyliden $C_{15}H_{31}.C:C.CH_3$.	30°	184°	$D_{30} = 0.8016$
Hexadecylacetylen $C_{16}H_{33}.C:CH$.	26°	180°	$D_{30} = 0.7955$
Hexadecyliden $C_{13}H_{27}.C:C.CH_3$.	20°	160°	$D_{20} = 0.8039$
Tetradecylacetylen $C_{14}H_{29}.C:CH$.	15°	155°	$D_{20} = 0.7965$

Obwohl die Differenzen dieser Zahlen nicht gross sind, konnten dieselben bei den leicht zu reinigenden Präparaten doch mit voller Sicherheit festgestellt werden; man sieht daher auch ganz deutlich, dass die Unterschiede für die Isomeren $C_{16}H_{30}$ grösser sind, als für die Isomeren $C_{18}H_{34}$. Differenzen in genau derselben Richtung wurden übrigens schon für die isomeren Acetylene im Anfang der homologen Reihe beobachtet.

Die reactionsfähigeren wahren Acetylene haben mithin den tieferen Schmelz- und Siedepunkt, sowie das kleinere specifische Gewicht, d. h. sie bieten sich auf den ersten Blick als Atomcomplexe mit lebhafteren Schwingungen dar; die isomeren, chemisch indifferenten disubstituirten Acetylene weisen dagegen beträchtlich höhere Zahlen auf und besitzen demnach einen auffallend geringeren Energieinhalt. Das Beispiel zeigt, wie die Abnahme des letzteren von einer solchen der Reactionsfähigkeit begleitet wird, und wie man derartige Relationen, unabhängig von der Structurformel, durch Messung verfolgen kann.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.