

Es zeigte sich, dass auch der Geruch des Suberons dem des Tropilens sehr ähnlich ist. Dagegen unterscheidet es sich von dem letztern durch seinen viel grösseren Widerstand gegen Oxydationsmittel. Fehling'sche Lösung wird dadurch selbst beim Erhitzen kaum reducirt und es liefert keinen Silberspiegel. Trotzdem habe ich versucht dem Suberon Wasserstoff zu entziehen, um es in Tropilen zu verwandeln, und dem letzteren Wasserstoff zu addiren, um es in Suberon überzuführen. Beide Versuche misslangen.

Das Suberon nimmt sehr leicht Brom auf, welches allmälig zu dem in einer Kältemischung befindlichen Oel gesetzt wurde. Anfangs bleibt das Produkt farblos, färbt sich aber schliesslich dunkel. Das Bromadditionsprodukt, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff entwickelt, wurde wiederholt über festem Kali destillirt, bis es sich als bromfrei erwies. Die Hauptmenge des so gewonnenen Oels destillirte unzersetzt zwischen 180° und 185° und gab bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf Suberon $C_7H_{12}O$, aber nicht auf $C_7H_{10}O$ stimmen.

Andrerseits lieferte die Behandlung von Tropilen mit Natriumamalgam ein über 300° siedendes Oel, offenbar ein Condensationsprodukt, das vorläufig nicht näher studirt wurde. Die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor gab ein zur Untersuchung wenig einladendes Harz.

Die schon in meiner vorigen Mittheilung gefäusserte Vermuthung, dass das Tropilen zu den Aldehyden gehöre, habe ich durch Oxydation desselben zu bestätigen gesucht, ohne bisher einen Erfolg zu erzielen.

Andrerseits habe ich Versuche im Gange, ähnlich wie Chiozza, Kekulé u. A. durch Condensation zweier Aldehyde neue Aldehyde von der Formel des Tropilens zu erhalten und mit diesem zu vergleichen. Darüber denke ich demnächst berichten zu können.

452. A. Ladenburg: Die Alkine.¹⁾

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 5. November.)

Im Anschluss an die jüngst veröffentlichten Beobachtungen, kann ich heute folgende Ergänzungen bringen:

V. Das Piperpropylalkin $C_8H_{17}NO$. Darstellung, Analyse und Siedepunkt der freien Base wurden schon früher mitgetheilt. Ich

¹⁾ Ich habe schon kürzlich erwähnt, dass ich den zunächst gewählten Namen Alkamin durch die kürzere Bezeichnung Alkin ersetzt habe.

habe jetzt die Zusammensetzung des Alkins durch Darstellung und Analyse seines Gold- und Platindoppelsalzes controlirt.

Die Base löst sich in Wasser unter Erwärmung auf. Die concentrirte wässrige Lösung wird durch Zusatz von wenig Salzsäure geträbt und scheidet einen Theil der Base wieder ab. Durch überschüssige Salzsäure wird selbstverständlich Alles in Lösung gebracht. Durch Goldchlorid entsteht in der concentrirten Lösung des Chlorhydrats sofort ein schön krystallisiertes Doppelsalz, welches nach dem Trocknen bei 100° analysirt wurde:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NOHClAuCl_3$
Au	40.61	40.69 pCt.

Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und krystallisiert beim Stehen der concentrirten Lösungen in prachtvollen grossen Prismen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NOHCl)_3PtCl_4$
Pt	27.88	27.98 pCt.

VI. Das Diäthylpropylalkin $C_7H_{17}NO$ wurde aus Diäthylamin und Propylenchlorhydrin nach der früher bei dem Piperäthyl-alkin angegebenen Methode dargestellt. Die Base siedet bei 158—159°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	63.89	64.12 pCt.
H	12.77	12.97 -

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert gut.

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.08	29.2 pCt.

Jodmethyl ist auf das Alkin zunächst ohne Einwirkung, nach kurzer Zeit entsteht aber eine heftige explosionsartige Reaktion und das Ganze erstarrt. Das Produkt ist vorläufig noch nicht untersucht.

VII. Das Dimethylpropylalkin $C_5H_{13}NO$ wurde aus Dimethylamin und Propylenchlorhydrin gewonnen. Die Base wurde in wässriger Lösung angewendet und mit dem Chlorhydrin auf 100° erwärmt. Das erhaltene sehr zähflüssige Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, auf dem Wasserbad von etwa überschüssig vorhandenem Chlorhydrin befreit, und der Rückstand mit festem Kali der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde durch Kali die Base abgeschieden und diese über Kali getrocknet und durch mehrfache Rektifikation gereinigt.

Die Hauptmenge siedet bei 124.5—126.5° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{13}NO$
58.01	58.26 pCt.
12.80	12.62 -

Ein kleiner Theil der Base wurde in Platindoppelsalz verwandelt, welches sehr leicht löslich ist und in hübschen Prismen beim Verdunsten gewonnen wird. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{13}NOHCl)_2PtCl_4$
31.42	31.61 pCt.

Zu einem anderen Theil der zwischen 124° und 126° siedenden Base, die der Analyse nach als wasserfrei angesehen werden muss, wurde metallisches Natrium gebracht. In der Kälte fand nur schwache Einwirkung statt, nach gelindem Erwärmen aber entstand eine sehr energische Wasserstoffentwicklung und die ganze Masse ward zähflüssig. Ich glaube demnach annehmen zu dürfen, dass der Wasserstoff der Hydroxylgruppe der Alkine eine Vertretung durch Natrium zulässt. Die so entstehenden Natriumverbindungen denke ich später zu beschreiben.

VIII. Dimethyläthylalkin. Die Einwirkung von wässrigem Dimethylamin auf Aethylenchlorhydrin ist vor nicht langer Zeit durch Morley studirt worden.¹⁾ Dieser hat jedoch so gearbeitet, indem er alle mit Wasserdämpfen flüchtigen Produkte verjagte, dass er das in Rede stehende Alkin übersehen musste. Ich will übrigens bemerken, dass die Isolirung dieser Base wirkliche Schwierigkeiten bietet, so dass es mir nicht gelang, sie in absolut reinem Zustand zu erhalten. Die Methode der Darstellung und Reinigung war dieselbe wie sie beim Dimethylpropylalkin beschrieben wurde. Sie führte aber hier, obgleich weit grössere Mengen von Ausgangsmaterial benutzt wurden, doch nicht zu einem gut siedenden reinen Produkt, weil die Base weder durch Kali noch durch Natrium vollständig von Wasser befreit werden kann.

Die Analyse einer zwischen 130° und 134° siedenden Portion ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{11}NO$
C	51.66	53.93 pCt.
H	12.18	12.36 -
N	15.79	15.72 -

Die Herstellung reiner Salze dieses Alkins gelingt sehr leicht. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser nur mässig löslich und fällt aus concentrirten Lösungen in hübschen seideglänzenden Nadeln aus. Es

¹⁾ Diese Berichte XIII, 222.

wurde aus heissem Wasser, in dem es sich sehr leicht löst, umkristallisiert und gab dann bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{11}NOHClAuCl_3$
C	11.40	11.21 pCt.
H	3.23	2.80 -
Au	45.96	45.82 -

Das Platinsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisiert in prachtvollen Prismen. Gefunden: 33.18 pCt. Pt.; berechnet: 33.13 pCt. Pt.

IX. Conyläthylalkin, $C_{10}H_{21}NO$, aus Coniin und Aethylenchlorhydrin dargestellt, siedet bei 240—242°, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
C	70.04	70.18 pCt.
H	12.52	12.20 -

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Alkine auch durch Einwirkung von Säurechloriden in Alkeine verwandelt werden. Einstweilen habe ich aus Piperpropylalkin durch Acetylchlorid das Chlorhydrat einer Base von der Formel $C_{10}H_{19}NO_3$ dargestellt, deren Goldsalz sehr schwer löslich ist und bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen liefert.

	Gefunden	Berechnet
C	23.12	22.91 pCt.
H	4.01	3.79 -
Au	37.31	37.45 -