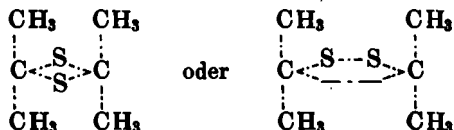


Ich stellte mir nach Wislicenus das Duplothioacetone ( $C_3H_6S_2$ ) aus Aceton und Schwefelphosphor dar, überzeugte mich aber, dass diese Verbindung keine Reaktion mit Hydroxylamin giebt. Dieser Umstand ist begreiflich, wenn man dem Körper die Formel



zuschreibt. Denn dieselben lassen ihn gar nicht als ketonartig constituirt erscheinen.

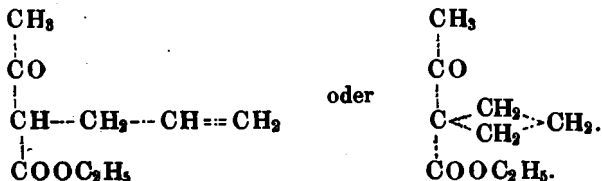
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. V. Meyer meinen innigsten Dank für seinen mir jederzeit in Rath und That geleisteten ausgezeichneten Beistand zu sagen.

Zürich, Juli 1883.

#### 341. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Malonsäureäther.

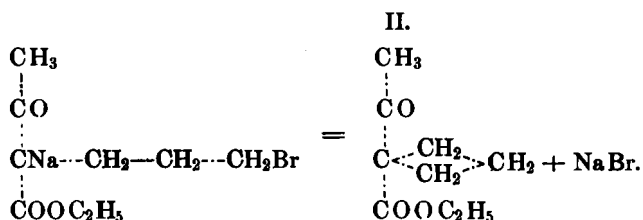
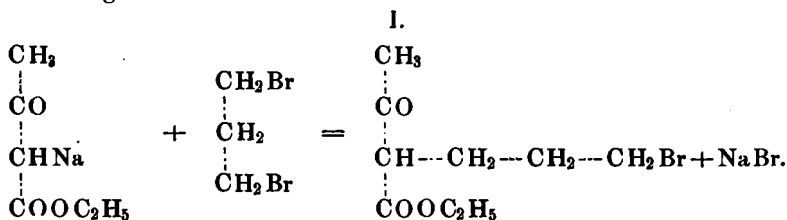
[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 12. Juli.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XVI, 208) über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther habe ich einen bei dieser Reaction entstehenden Aether kurz beschrieben, welcher durch Alkalien verseift werden kann. Nach dem Resultate der Analyse tritt hierbei ein Molekül Acetessigäther mit nur einem Molekül Trimethylenbromid zusammen, es kann daher die Substanz nur zwei Formeln besitzen, entweder



Die erstere entspricht einem Allylacetessigäther, die zweite enthält einen aus 4 Atomen Kohlenstoff gebildeten Ring. Das Verhalten hat nun gezeigt, dass der vorliegende Aether durchaus verschieden von dem Allylacetessigäther ist, so dass die zweite Formel als richtig

angenommen werden muss. Der Vorgang entspricht daher folgenden Gleichungen:



Der so entstandene Aether muss bei der Verseifung eine Säure liefern, von der man erwarten kann, dass sie entweder spontan durch Kohlensäureabspaltung in ein den viergliedrigen Ring enthaltendes Keton übergeht, oder doch wenigstens in ein solches übergeführt werden kann.

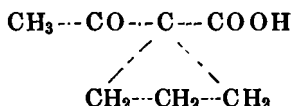
Das erste Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Nachweis der Richtigkeit dieser Annahme, für das Einwirkungsprodukt des Trimethylenbromids auf die Natriumverbindungen des Acet- und Benzoylessigäthers, das zweite zeigt, dass die Reaktion bei Anwendung von Malonsäureäther in demselben Sinne verläuft, und in dem dritten habe ich mich bemüht, den experimentellen Nachweis für die Existenz des aus den Formeln abgeleiteten viergliedrigen Kohlenstoffringes zu führen.

Was nun die Nomenklatur betrifft, so schlage ich vor, den Ring  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \end{array}$  »Tetramethylen« zu nennen, wodurch die nahen Beziehungen zu dem Trimethylenbromid angedeutet werden, ohne dass eine Verwechslung der Derivate dieses Ringes mit den Verbindungen der offenen Kette » $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$ « zu befürchten wäre, weil man das dem letzteren entsprechende Bromid, z. B. Tetramethylenbromid, nennen kann, während einem gebromten Derivate des Ringes der Name gebromtes Tetramethylen zukäme. Es kann dies um so weniger Bedenken erregen, als die Auffindung einer offenen Tetramethylenkette nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse äusserst unwahrscheinlich ist. Nach dieser Nomenklatur würde also dem schon

beschriebenen Derivate des Acetessigäthers der Name Aether der Carbonsäure des Acetotetramethylens, und dem Keton der Name Acetotetramethylen zukommen, indem man der Einfachheit halber bei der Benennung von dem Ringe ausgeht, in derselben Weise wie man in neuerer Zeit auch bei der Nomenklatur von Benzolderivaten verfährt, wo ja auch das ältere Princip die wasserstoffärmeren Reste des Benzols mit dem Namen Phenyl, Phenylen u. s. w. zu belegen, verlassen worden ist.

### I. Kapitel. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther.

Die in der ersten vorläufigen Mittheilung (loc. cit.) nur kurz beschriebene, durch die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther entstehende Carbonsäure des Acetotetramethylens,



ist jetzt einem eingehenderen Studium unterworfen worden.

#### Acetotetramethylen.

Die erste Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, war die Abspaltung von Kohlensäure. Wie schon (loc. cit.) mitgetheilt, wirkt verdünnte Schwefelsäure in diesem Sinne auf die Säure ein, indessen wird das dabei gebildete Oel von dem Reagenz wieder weiter verändert, so dass von dieser Methode Abstand genommen werden musste. Eben so wenig gelang die Abspaltung der Kohlensäure durch Alkalien wegen der grossen Beständigkeit der Säure ihnen gegenüber.

So wird sie z. B. beim zwölfstündigem Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali nur wenig angegriffen und beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden. Selbst beim Erhitzen mit höchst concentrirtem, alkoholischem Kali zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150 — 160°, bleibt sie grösstentheils unverändert.

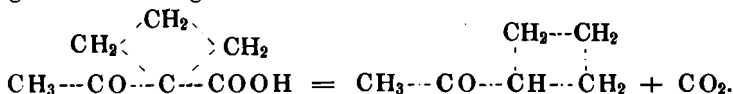
Dagegen führte die trockene Destillation zu dem erstrebten Ziel, wobei die Säure sehr leicht zersetzt wird, unter Kohlensäureabspaltung und Bildung eines leicht flüchtigen Oeles.

Um diese Produkte zu untersuchen, wurde in folgender Weise verfahren. Die über Schwefelsäure im Vacuum sorgfältig getrocknete Säure wurde in einem Fraktionskolben, welcher in Verbindung mit einem Kühler stand, im Oelbad bis auf 180° erhitzt. Schon bei 130° fand eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt und es destillirte ein leicht flüchtiges Oel über, unter Zurücklassung eines unbedeutenden Rückstandes.

Das Destillat wurde mehrmals sehr vorsichtig fraktionirt, bis schliesslich eine bei 109—110° constant destillirende Flüssigkeit erhalten wurde, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

|   | Gefunden |       | Ber. für   |
|---|----------|-------|------------|
|   | I.       | II.   |            |
| C | 73.04    | 73.32 | 73.47 pCt. |
| H | 10.34    | 10.46 | 10.20 »    |
| O | 16.62    | 16.22 | 16.33 »    |

Es war also das Acetyltetramethylen entstanden, welches aus der Säure durch die Abspaltung von Kohlensäure gebildet wird nach der folgenden Gleichung:



Dasselbe bildet eine leicht bewegliche, nach Campher riechende und mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit, die aber mit Natriumbisulfit keine Verbindung zu geben scheint.

#### Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumbenzoylessigäther.

Um Verbindungen der Tetramethylengruppe mit aromatischen Resten studiren zu können, wurde die Einwirkung von Trimethylenbromid auf den von Baeyer (diese Berichte XV, 2705) entdeckten Benzoylessigäther untersucht.

Zu diesem Zweck wurden 2.5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit 20 g Benzoylessigäther versetzt. Hierauf wurden 21 g Trimethylenbromid zugegeben und das ganze auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe desselben mit Wasser verdünnt, nicht mehr alkalisch reagirte. Die von dem abgeschiedenen Natriumbromid abfiltrirte, alkoholische Lösung wurde zunächst durch Abdestilliren des Alkohols etwas eingeengt und dann nach der Abkühlung sofort mit einer Lösung von noch 2.5 g Natrium in Alkohol versetzt und bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade erhitzt.

Die erste Substitution findet sehr schnell statt und ist in zwei Stunden bereits vollendet, während die zweite gewöhnlich 5—7 Stunden in Anspruch nimmt.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde vom abgeschiedenen Natriumbromid abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bekommt man ein braungefärbtes Oel, welches beim längeren Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einem Krystallbrei allmählich erstarrt.

Um den Aether zu reinigen, wurde er zunächst auf einem Filter gesammelt und mit kleinen Quantitäten Aether vorsichtig gewaschen. Die so erhaltenen fast farblosen Krystalle wurden dann in Aether gelöst.

Lässt man jetzt diese Lösung an der Luft freiwillig Verdunsten, so erhält man das Produkt rein in grossen farblosen Prismen. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit der Formel des Aethers der Carbonsäure des Benzoyltetramethylens übereinstimmen.

|   | Gefunden |       | Berechnet für  |
|---|----------|-------|--|
|   | I.       | II.   |  |
|   |          |       | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$ |
| C | 72.04    | 72.07 | 72.41 pCt.   |
| H | 7.13     | 6.98  | 6.89 „   |
| O | 20.83    | 20.95 | 20.69 „  |

Es schmilzt bei 59—60° und ist bei höherer Temperatur fast unzersetzt destillirbar.

In den meisten Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich und krystallisirt namentlich aus den Lösungen in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin beim langsamen Verdunsten in grossen, dicken, schön ausgebildeten Prismen.

#### Carbonsäure des Benzoyltetramethylens.

Um diese Säure zu bekommen, wurde der oben beschriebene Aether mit einer concentrirten Lösung von alkoholischem Kali mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Produkt wurde dann mit Wasser verdünnt, etwas unverseifter Aether durch Ausschütteln mit Aether entfernt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine feste Säure aus, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser auf einem Thonteller ausgebreitet wurde. Diese jetzt nur wenig gefärbte krystallinische Masse wurde dann in Aether gelöst, aus welcher Lösung beim Verdunsten die Säure in grossen sehr schönen Krystallen auskrystallisirt.

Die Analyse gab folgendes Resultat: .

|   | Gefunden | Berechnet für   |
|---|----------|---|
|   |          | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COOH} \end{array}$ |
| C | 70.25    | 70.59 pCt.  |
| H | 6.04     | 5.88 „  |
| O | 23.71    | 23.53 „   |

Es war also die Carbonsäure des Benzoyltetramethylens. Sie schmilzt bei 142—144° unter lebhafter Abspaltung von Kohlensäure.

In Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Ligroin ist sie leicht löslich, am besten krystallisirt sie aus den Lösungen in Aether oder Ligroin beim Verdunsten.

In Ammoniak und Alkalien ist sie leicht löslich. Die von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure befreite Lösung des Amoniaksalzes wurde mit Silbernitrat gefällt, das Silbersalz gut gewaschen und analysirt.

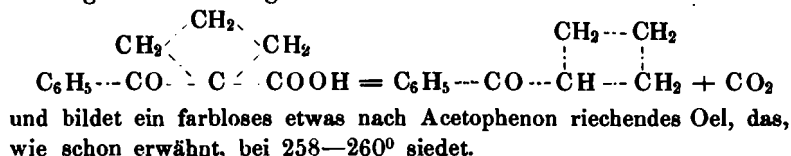
|          |  |
|----------|--|
|          | Berechnet für  |
|          | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{COO Ag} \end{array}$ |
| Gefunden | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ---CO---C---COO Ag   |
| Ag 34.81 | 34.73 pCt.   |

### Benzoyltetramethylen.

Zunächst wurden die Spaltungsprodukte der Carbonsäure der Benzoyltetramethylens untersucht, und zwar wurde dieselbe wie bei der Carbonsäure des Acetyltetramethylens zunächst in einem Oelbad so lange auf 210° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, und dann das zurückbleibende Oel fraktionirt. Es ging fast Alles zwischen 245—270° über. Diese Fraktion wurde dann, behufs Entfernung kleiner Quantitäten von Benzoessäure, in verdünntem alkoholischem Kali gelöst, mit Wasser wieder abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt, und dann weiter fraktionirt, bis schliesslich ein constant bei 258—260° siedendes Oel erhalten wurde, welches bei der Analyse mit der Zusammensetzung des Benzoyltetramethylens übereinstimmende Zahlen gab.

|   |          |       |  |
|---|----------|-------|--|
|   | Gefunden |       | Berechnet für  |
|   | I.       | II.   | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \vdots \end{array}$ |
| C | 82.27    | 82.10 | 82.50 pCt.   |
| H | 7.56     | 7.69  | 7.50 »   |
| O | 10.17    | 10.21 | 10.00 »  |

Es entsteht aus der Carbonsäure des Benzoyltetramethylens nach der folgenden Gleichung:



In ätherischer Lösung nimmt es kein Brom auf. Erwärmt man die Lösung in Eisessig mit Brom, so verschwindet die Farbe desselben und es bilden sich ölige Substitutionsprodukte, die noch nicht rein erhalten worden sind.

### Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther.

Da es nicht gelungen war, die Acetyl- resp. Benzoylgruppe aus den Carbonsäuren von Acetyl- oder Benzoyltetramethylen mit Alkalien oder Säuren abzuspalten, und auf diese Weise zu einer Monocarbonsäure des Ringes zu kommen, schien es möglich, dass bei der Anwendung von Malonsäureäther statt Acetyl- oder Benzoylessigäther, dieses Ziel leichter erreicht werden könnte. Die Erwartungen wurden vollständig erfüllt.

Merkwürdiger Weise verläuft die Reaktion viel besser, wenn man statt zuerst ein Natriumatom und dann ein zweites einzuführen, wie beim Acetessigäther beschrieben wurde, Trimethylenbromid direkt auf die Dinatriumverbindung einwirken lässt und zwar giebt das folgende Verfahren die besten Resultate.

5.8 g Natrium wurden in 60 g absolutem Alkohol gelöst, und nach der Abkühlung mit einem Gemisch von 20 g Malonsäureäther und 25 g Trimethylenbromid versetzt, und das Ganze so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe desselben mit Wasser verdünnt keine alkalische Reaktion mehr zeigt.

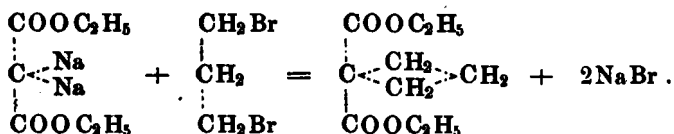
Hierauf verdünnt man mit Wasser und schüttelt das abgeschiedene Oel mit Aether aus.

Bei der Destillation des nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Oeles geht zuerst etwa die Hälfte zwischen 190—235° über.

Leider bleibt ein sehr beträchtlicher Rückstand zurück. Beim oft wiederholten Fraktioniren des bei 190—235° siedenden Oeles, bekommt man schliesslich eine Fraktion, welche constant bei 223—225° siedet, und folgende Zahlen bei der Analyse lieferte:

|   | Gefunden | Ber. für   |
|---|----------|--|
|   |          | $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ |
| C | 59.50    | 60.00 pCt.   |
| H | 8.10     | 8.00 >   |
| O | 32.40    | 32.00 >  |

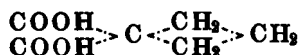
Es war also der Aether der Dicarbonsäure des Tetramethylens, welcher aus der Dinatriumverbindung des Malonsäureäthers nach der folgenden Gleichung entsteht:



Es ist ein wasserhelles nach Campher riechendes Oel, welches, wie schon erwähnt, bei 223—225° siedet.

### Dicarbonsäure des Tetramethylens.

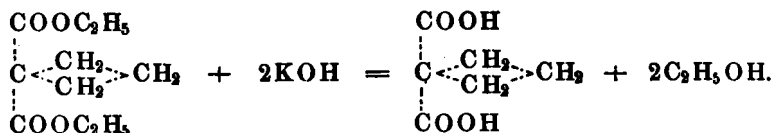
Alkoholisches Kali verseift den eben beschriebenen Aether sehr leicht, und zwar ist die Reaktion so heftig, dass wenn man den letzteren mit concentrirtem alkoholischem Kali mischt, die Masse sich bis zum Sieden des Alkohols erwärmt. Nach viertelstündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde das Kaliumsalz in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine ölige Säure zurück, welche nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Um die Säure von Spuren beigemengtem Oeles zu befreien, wurden die Krystalle auf einem Thonteller ausgebreitet, und auf diese Weise rein erhalten. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmten.

|   | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ |
|---|----------|--|
| C | 49.95    | 50.00 pCt.                                     |
| H | 5.90     | 5.56 >   |
| O | 44.15    | 44.44 >  |

Diese Dicarbonsäure des Tetramethylens entsteht aus dem Aether nach der folgenden Gleichung:



Sie schmilzt bei 154—156° unter Kohlensäureentwicklung. In Aether und Benzol sehr leicht löslich, ist sie dagegen in Chloroform und Ligroin nahezu unlöslich, so dass die Lösung in Benzol auf Zusatz von Ligroin die Säure fast vollständig wieder absetzt. Aus der Lösung in Aether oder Benzol krystallisirt die Säure beim Verdunsten in glänzenden Prismen. Wie bei den meisten substituirtten Malonsäuren löst sich die Säure in Wasser ausserordentlich leicht auf. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen farblosen Nadeln, beim Verdunsten der Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak über Schwefelsäure in vacuo. Aus der wässrigen Lösung desselben wird durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz als ein in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten. Eine Verbrennung desselben gab folgendes Resultat:



|          |       |          |   |
|----------|-------|----------|---|
|          |       |          | $\begin{array}{c} \text{COO Ag} \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO Ag} \end{array}$ |
| Gefunden |       | Ber. für |   |
| C        | 20.02 |          | 20.11 pCt.  |
| H        | 1.94  |          | 1.68 >  |
| Ag       | 60.00 |          | 60.33 >   |

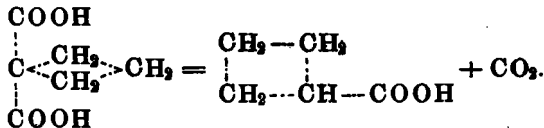
### Monocarbonsäure des Tetramethylens.

Um diese Säure zu bekommen, wurde die Dicarbonsäure des Tetramethylens im Oelbad auf 210° erhitzt. Es entwickelte sich reichlich Kohlensäure, während ein farbloses, etwas nach Buttersäure riechendes Oel überdestillirte. Es blieb fast kein Rückstand zurück. Das Destillat wurde zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen, und zwar ging fast alles schon bei der ersten Destillation zwischen 190—200° über.

Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein bei 193—195° constant siedendes Oel, welches bei der Analyse Zahlen lieferte, die mit der Formel der Monocarbonsäure des Tetramethylens übereinstimmen.

|   |          |       |          |  |
|---|----------|-------|----------|--|
|   |          |       |          | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$ |
|   | Gefunden | II.   | Ber. für |  |
| C | 60.30    | 59.74 |          | 60.00 pCt.   |
| H | 8.19     | 8.31  |          | 8.00 >   |
| O | 31.51    | 31.95 |          | 32.00 >  |

Dieselbe entsteht aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure nach der folgenden Gleichung:



Sie bildet ein bei 193—195° constant siedendes Oel, dessen Geruch etwas an den der hochsiedenden Fettsäuren erinnert.

Sie ist in Wasser schwer löslich, dagegen in Alkohol, Aether u. s. w. leicht. Das Silbersalz wurde wie gewöhnlich aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt und bildet einen in Wasser schwer löslichen, weissen Niederschlag. Die Analyse gab folgendes Resultat:

|    |          |          |  |
|----|----------|----------|--|
|    |          |          | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO Ag} \end{array}$ |
|    | Gefunden | Ber. für |  |
| C  | 28.98    |          | 28.98 pCt.   |
| H  | 3.46     |          | 3.38 >   |
| Ag | 52.23    |          | 52.17 >  |
| O  | 15.33    |          | 15.47 >  |

Das Calciumsalz erhält man sehr leicht beim Kochen mit Kreide und Wasser. Beim Abfiltriren und Eindampfen bekommt man eine syrupartige Lösung des Calciumsalzes, welches beim Kochen über Schwefelsäure in vacuo sehr schön krystallisirt. Die Analyse des bei 130° getrockneten Salzes gab:

|    |          |       |   |
|----|----------|-------|---|
|    | Gefunden |       | Ber. für  |
|    | I.       | II.   | $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Ca}$ |
| Ca | 16.88    | 16.82 | 16.80 pCt.  |

Dieses Calciumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt in Nadeln beim Verdunsten über Schwefelsäure in vacuo.

### Ueber das Vorhandensein des Tetramethylens in den beschriebenen Verbindungen.

In der Einleitung ist gesagt worden, dass die oben beschriebenen Verbindungen keine Allylderivate sind, sondern einen geschlossenen Ring — das Tetramethylen — enthalten. Die Beweise dafür sind folgende:

1. Zunächst sind die physikalischen Eigenschaften der isomeren Glieder beider Reihen gänzlich verschieden. In den folgenden Tabellen gebe ich eine Zusammenstellung der Siedepunkte und Schmelzpunkte der Tetramethylenverbindungen und der entsprechenden Allylverbindungen.

#### a) Siedepunkte.

|   |          |                           |          |
|---|----------|---------------------------|----------|
| Aether der Carbonsäure des Acetyltetramethylens | 223—225° | Allylacetessigäther . . . | 206°     |
| Acetyltetramethylen . .                         | 109—110° | Allylaceton . . . . .     | 128—130° |
| Benzoyltetramethylen . .                        | 258—260° | Allylacetophenon . . .    | 235—238° |
| Aether der Dicarbonsäure des Tetramethylens . . | 223—225° | Allylmalonsäureäther . .  | 219—221° |
| Monocarbonsäure des Tetramethylens . . . .      | 193—195° | Allylessigsäure . . . .   | 183°     |

#### b) Schmelzpunkte.

|   |          |                            |          |
|---|----------|----------------------------|----------|
| Aether d. Carbonsäure des Benzoyltetramethylens . | 59—60°   | Allylbenzoylessigäther . . | flüssig  |
| Carbonsäure des Benzoyltetramethylens . . . .     | 142—144° | Allylbenzoylessigsäure . . | 122—125° |
| Dicarbonsäure des Tetramethylens . . . . .        | 154—156° | Allylmalonsäure . . . . .  | 103°     |

Dass in diesen Verbindungen nur ein Molekül Trimethylenbromid mit einem Molekül Acetessigester u. s. w. zusammentritt, ist durch eine Dampfdichtebestimmung, welche in der ersten vorläufigen Mittheilung publicirt wurde, bewiesen.

2. Ferner zeigen die von Acet- und Benzoylessigäther abgeleiteten Verbindungen eine grosse Beständigkeit beim Verseifen mit Alkalien, während die isomeren Allylverbindungen dabei gänzlich zerfallen.

Der Allylacetessigäther wird beim Kochen mit verdünntem Kali sofort in Allylessigsäure, Allylacetone und Kohlensäure gespalten, ohne dass das Zwischenprodukt Allylacetessigsäure bis jetzt isolirt werden konnte, während selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohr, mit einem Brei von Kali und Alkohol auf 150°, die der Allylacetessigsäure entsprechende Carbonsäure des Tetramethylens fast unangegriffen bleibt.

In derselben Weise unterscheidet sich die Carbonsäure des Benzoyltetramethylens von Allylbenzoylessigsäure durch seine Beständigkeit gegen Alkalien. Verseift man den Aether der ersteren durch Kochen mit Kali, so entsteht die entsprechende Säure, während Allylbenzoylessigäther bei gleicher Behandlung nur Benzoësäure liefert.

3. Endlich addiren die Allylverbindungen Brom, während die Tetramethylen-derivate nur Substitutionsprodukte liefern.

Benzoyltetramethylen in Eisessig gelöst nimmt Brom sehr schwer auf, erst beim Erwärmen verschwindet die Farbe des Broms unter Bromwasserstoffentwicklung, während Allylacetophenon natürlich sofort 2 Atome Brom addirt.

Allylmalonsäure nimmt direkt 2 Atome Brom auf, dagegen wird die Dicarbonsäure des Tetramethylens von Brom in ätherischer Lösung fast unangegriffen, nur nach längerem Stehen im Sonnenlicht verschwindet das Brom unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung.

Die im Obigen versuchte Charakterisirung der Tetramethylenverbindungen ist insofern noch unvollständig, als das Tetramethylen selbst noch nicht isolirt ist, und auch noch keine Versuche vorliegen, welche zeigen, dass durch Sprengung des Ringes eine offene viergliedrige Kette entsteht, indessen hoffe ich durch eine weitere Verfolgung des Gegenstandes diese Lücke auszufüllen.

Ferner bin ich damit beschäftigt mittelst Aethylenbromid, Dichlorhydrin u. s. w. ähnliche Ringschliessungen zu bewerkstelligen.

Für die mir bei diesen Arbeiten stets gewährte Unterstützung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Adolf Baeyer hiermit meinen herzlichsten Dank aus. Auch Hrn. Bernhart, der mich bei dem experimentellen Theil dieser Untersuchungen bestens unterstützte, bin ich zu Dank verpflichtet.