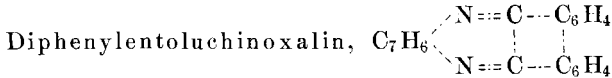


Die Base destillirt unzersetzt und wird auf diese Weise farblos erhalten. Sie schmilzt bei 111°. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol dagegen leicht löslich.

Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften; in concentrirten Mineralsäuren löst sie sich zwar leicht mit rothgelber Farbe, wird aber daraus durch Wasser wieder gefällt.



Beim Eingiessen einer alkoholischen Lösung von *m-p*-Toluylen-diamin in eine erwärmte Lösung der berechneten Menge Phenanthren-chinon in Eisessig scheidet sich diese Verbindung sofort aus. Sie bildet hellgelbe, haarförmige Kryställchen, welche bei 212—213° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2$		Gefunden
C	85.71	85.46 pCt.
H	4.76	4.91 »
N	9.53	9.57 »

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, unlöslich in Wasser. Uebergiesst man sie mit concentrirten Mineralsäuren, so entstehen tiefroth gefärbte, sehr schwer lösliche Salze, welche durch Wasser zerlegt werden.

Die weitere Ausführung der hier angedeuteten, allgemeinen Re-aktion behalte ich mir vor.

Erlangen, 11. Februar 1884.

### 87. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Existenz des Trimethylenringes.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 14. Februar.)

Friedrich Roeder hat auf Veranlassung von Prof. Fittig<sup>1)</sup> die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther untersucht und die Resultate seiner Arbeit in einer auch im Buchhandel erschienenen Dissertation unter dem Titel »Synthese einer neuen mit der Itaconsäure isomeren Säure« veröffentlicht. Roeder kocht 1 Molekül Natriummalonat mit 1 Molekül Aethylenbromid, verseift den dabei erhaltenen Aether, und gewinnt so neben Malonsäure eine neue Säure von der Zusammensetzung  $C_5H_6O_4$ , die er als Vinylmalonsäure anspricht. Diese Säure addirt weder Brom noch Wasserstoff, verbindet

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 372.

sich dagegen leicht mit Bromwasserstoff zu einer krystallisirten Verbindung, welche er als Bromäthylmalonsäure betrachtet, weil sie mit Wasser in Bromwasserstoff und Carbobutyrolactonsäure zerfällt. Andererseits erhält er durch Destillation seiner Vinylmalonsäure eine mit den bekannten Crotonsäuren isomere Säure.

Vergleicht man die Eigenschaften dieser Substanzen mit den von mir bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther bei Gegenwart von 2 Molekülen Natriumäthylat erhaltenen Aether<sup>1)</sup> und dessen Derivaten, so ergibt sich eine auffällige Uebereinstimmung. Zunächst erhielt Roeder als ursprüngliches Reaktionsprodukt einen Aether, welcher bei 200—210° siedete und nur Spuren von Brom enthielt. Der von mir dargestellte Aether siedet bei 206—208° (bei 720 mm).

Die Vinylmalonsäure schmilzt bei 139°, die Trimethylen-dicarbon-säure bei 140—141°. Die neue Crotonsäure siedet bei 180—181°, die Trimethylen-carbonsäure bei 188°.

Um die Identität der Vinylmalonsäure mit meiner Trimethylen-dicarbon-säure festzustellen, behandelte ich letztere mit rauchender Bromwasserstoffsäure und erhielt dabei Krystalle, die bei 117° schmolzen, während Roeder für seine Bromäthylmalonsäure den Schmelzpunkt 116° angiebt. Die Analyse bestätigte die Identität beider Substanzen und somit auch die der Vinylmalonsäure und der Trimethylen-dicarbon-säure.

In meiner Abhandlung<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther habe ich die Unfähigkeit der Trimethylen-dicarbon-säure sich mit Brom zu verbinden als Grund angegeben, weshalb sie nicht als Vinylmalonsäure zu betrachten sei, da die Allylmalonsäure mit Leichtigkeit Brom addirt. Da nun Fittig und Roeder's Versuche die Existenz des Trimethylenringes doch wieder zweifelhaft machen könnten, so habe ich mich bemüht weitere Beweise dafür zu beschaffen.

In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich zwei Säuren beschrieben, welche durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther entstehen. Wären dieselben nach Fittig und Roeder's Ansicht nicht Trimethylen-derivate, sondern Vinylacetessig-säure und Vinylbenzoylessigsäure, so müssten sie beim Kochen mit Alkalien, ebenso wie die Allylacetessigsäure und die Allylbenzoylessig-säure, mit Leichtigkeit in Ketone und Säuren gespalten werden. Dies ist nun aber nicht der Fall. Die beiden genannten Säuren können stundenlang mit höchst concentrirter alkoholischer Kalilauge ohne merk-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 54.

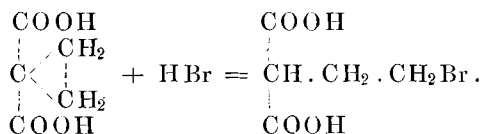
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 54.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2136.

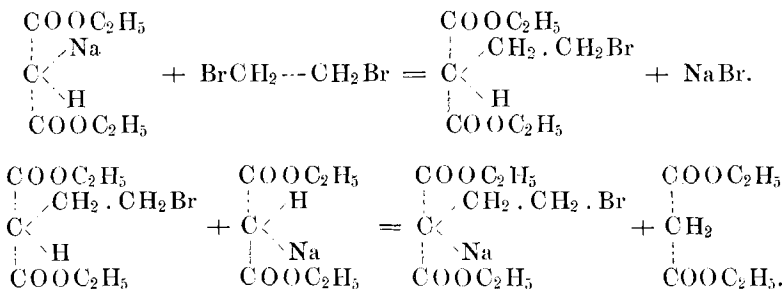
liche Veränderung gekocht werden. Dieselben müssen daher als Derivate des Trimethylens aufgefasst werden und mithin auch die entsprechenden Abkömmlinge der Malonsäure.

Es ergibt sich aus diesen Betrachtungen, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Trimethylendicarbonsäure der Trimethylenring gesprengt wird, was vollständig mit den Beobachtungen Freund's<sup>1)</sup> übereinstimmt, welcher fand, dass das freie Trimethylen sich schwer mit Brom, leicht aber mit Jodwasserstoffsäure unter Bildung von normalem Propyljodid vereint.

Die von Fittig und Roeder beobachtete Reaktion würde darnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:



Der Umstand, dass Fittig und Roeder bei der Anwendung von 1 Atom Natrium dieselben Resultate erhalten haben, wie ich mit 2, kann nicht auffallen, da ein derartiges Verhalten schon öfter beim Acetessigäther beobachtet worden ist. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür scheint mir ein Wandern der Natriumatome zu sein, wie sich in folgender Weise veranschaulichen lässt:



<sup>1)</sup> Monatshefte 1882, p. 625.