

Die Analyse lässt nicht erkennen, ob das Mallotoxin die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_5$ besitzt; wir hoffen aber durch die Darstellung eines Monobromderivates über diesen Punkt entscheiden zu können.

Das Mallotoxin löst sich in Alkalien sehr leicht unter Bildung einer gelbrothen Lösung, aus welcher durch Säuren der ursprüngliche Körper wieder abgeschieden wird.

In Wasser so gut wie unlöslich, löst es sich leicht in heissem Alkohol und Essigsäure, lässt sich aber am besten aus Benzol oder Toluol umkrystallisiren.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht eine gelbe Acetylverbindung, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol die folgenden Zahlen bei der Analyse lieferte:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$	für $C_{18}H_{13}O_5(C_2H_3O)_3$
C	65.42	65.25	65.69	65.75 pCt.
H	5.33	5.32	5.11	5.02 »

Wir sind mit der weiteren Untersuchung dieser Derivate beschäftigt und möchten uns durch diese Notiz das ungestörte Ausarbeiten dieses Kapitels sichern, was wegen der schwierigen Darstellung des reinen Mallotoxins wohl einige Zeit in Anspruch nehmen wird.

Manchester, den 5. December.

648. H. G. Colman und W. H. Perkin (jun.): Ueber die trockene Destillation des Tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. des Owens College Manchester.]
(Eingegangen am 9. Decbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

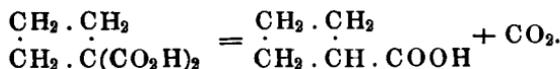
In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns über Versuche berichtet, welche den Zweck hatten, zu Derivaten eines viergliedrigen Ringes, des Tetramethylens, zu kommen.

Dieses Ziel erreicht man, wie schon mehrfach erwähnt, ganz leicht durch Behandlung der Natriumverbindung des Malonsäureäthers mit Trimethylenbromid.

Der bei dieser Reaction entstehende Tetramethylenedicarbonsäureäther lässt sich leicht beim Verseifen in die freie Tetramethylen-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1793.

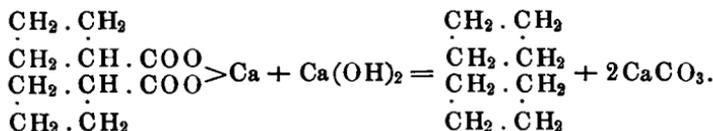
dicarbonsäure überführen, welch' letztere dann durch Erhitzen auf 180° quantitativ in Kohlensäure und die Tetramethylenmonocarbonsäure zerfällt.



Die Beweise für die Constitution dieser Säure sind in einer früheren Mittheilung kurz angedeutet, dieselben werden in einer in dem Journal of the Chemical Society bald erscheinenden ausführlichen Abhandlung eingehend discutirt werden.

Um den Hauptzweck dieser Untersuchung zu erreichen, erübrigt es noch, durch Abspaltung von Kohlensäure aus dieser Säure zu dem Tetramethylen selbst zu gelangen.

Eine Methode welche voraussichtlich mit Erfolg angewandt werden konnte, war die Destillation des Kalksalzes der Säure mit Kalk:



Bei der eingehenden Untersuchung dieser Reaction hat es sich aber herausgestellt, dass hierbei entweder gar kein oder doch nur sehr wenig Tetramethylen entsteht, sondern dass eine viel tiefergreifende Zersetzung stattfindet. Da die erhaltenen Resultate von einigem Interesse sind, möchten wir sie der Gesellschaft kurz mittheilen.

Die Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Ein Gemisch von 1 Theil reinem tetramethylenmonocarbonsauren Calcium und 2 Theilen gelöschtem Kalk wurde in einem Bajonnetrohr von hartem Glas in einem Verbrennungsofen langsam von hinten nach vorn erhitzt. Nach kurzer Zeit und lange ehe die Röhre zum Glühen kam, entwich eine bedeutende Menge eines brennbaren Gases, während ein bräunlich gefärbtes Oel sich in den kühleren Theilen der Röhre condensirte.

Das Gas wurde in einen Gasbehälter geleitet, während das Oel in einem eingeschalteten und mit Eiswasser gekühlten Kolben besonders aufgefangen wurde.

Aus 50 g Säure erhielt man circa 25 g Oel und 5 L Gas.

Untersuchung des Gases.

Die Untersuchung des Gases wurde auf folgende Weise vorgenommen:

Da ein vorläufiger Versuch zeigte, dass dasselbe kein einheitlicher Körper sondern ein Gemisch war, wurde das Ganze in einem besonders

dafür hergestellten Apparat¹⁾ etwa 6 Mal durch eine 30 cm lange Schicht Brom langsam hin- und hergeleitet.

Schon beim ersten Durchleiten wurde mehr als $\frac{2}{3}$ des Gases absorbiert, später änderte sich aber das Volumen nicht mehr.

Um nun womöglich die Zusammensetzung des durch Brom absorbierten Gases zu bestimmen, wurde die noch stark bromhaltige Flüssigkeit so lange mit Natriumhyposulfitlösung behandelt, bis schliesslich ein fast farbloses, schweres Oel zurückblieb.

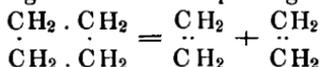
Dieses wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestilliert, wobei nahezu 20 g eines schwach bräunlich gefärbten Oeles zurückblieben, welches bei der näheren Untersuchung sich als nahezu reines Aethylenbromid erwies.

Schon bei der ersten Destillation ging die ganze Menge zwischen 125—135° über, und bei nochmaligem Fractioniren konnten ganz leicht 10 g eines constant bei 131.5° siedenden Oeles erhalten werden, welches bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

Ber. für $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Gefunden
Br 85.11	84.97 pCt.

Dass dieses Bromid wirklich Aethylenbromid war, konnte leicht durch Ueberführung in Acetylen bewiesen werden.

Die Entstehung des Aethylens bei der trockenen Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk ist deswegen von Interesse, weil dasselbe offenbar aus dem zuerst entstehenden Tetramethylen durch die folgende einfache Spaltung entsteht:



Merkwürdig ist es, dass das Tetramethylen bei so niederer Temperatur so leicht zerfallen sollte.

Zunächst wurde das durch Brom unabsorbirt gebliebene Gas durch Behandlung mit Kalilösung von überschüssigem Brom befreit und dann nach der Methode von Bunsen analysirt.

Mehrere Analysen von verschiedenen Darstellungen haben nun gezeigt, dass dies Gas wenigstens 81 bis 85 pCt. Wasserstoff und ausserdem wahrscheinlich 8 bis 9 pCt. Kohlenoxyd und 3 bis 4 pCt. Grubengas enthält.

Es war offenbar keine Spur Tetramethylen vorhanden.

Untersuchung des Oeles.

Das bei der trockenen Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk sich bildende dunkelgefärbte Oel wurde zuerst behufs Entfernung von Wassertropfen in Aether gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet.

¹⁾ Dieser Apparat soll in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben werden.

Nach dem Abfiltriren und Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine bräunlichgefärbte Flüssigkeit, welche bei der Destillation der Hauptmenge nach zwischen 100° — 250° als nahezu farbloses Oel übergang.

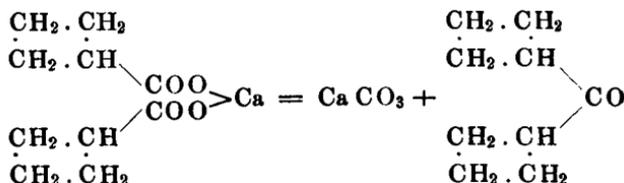
Beim Fractioniren ging unterhalb 120° eine geringe Quantität eines petroleumartig riechenden Oeles über, dann blieb bei der weiteren Destillation das Thermometer bei etwa 135° und wieder bei etwa 200° einige Zeit stehen, weshalb zwei Hauptfractionen (120 — 150°) und (180° — 220°) aufgefangen wurden.

Die Fraction 180° — 220° , welche etwa 8 g wog, wurde zuerst untersucht.

Nach zweimaliger Destillation ging bei weitem die Hauptmenge zwischen 200° — 210° über, und durch wiederholtes Fractioniren konnte ein bei 204° — 205° siedendes Oel isolirt werden, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$			
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$		I.	II.
C	78.26	78.03	78.03 pCt.
H	10.14	10.34	10.42 »

Dieser Körper ist also das Ditetramethylenketon, das normale Product der trockenen Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums:



Dieses Keton bildet ein farbloses, stark nach Pfeffermünz riechendes Oel, welches bei 204 — 205° siedet.

Mit Natriumbisulfit verbindet es sich auffallender Weise ziemlich leicht unter Bildung einer farblosen, schön krystallisirenden Verbindung, welche in Wasser ziemlich leicht löslich ist und durch Säuren momentan zersetzt wird.

Die verdünnte alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin einen gelben, öligen Niederschlag, wahrscheinlich die Hydrazinverbindung des Ketons. Um aber dieses Keton besser zu charakterisiren, wurde sein Verhalten gegen Hydroxylamin untersucht.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 1 g Keton (Sdp. 202 bis 208°) in verdünntem Alkohol mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung 8 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde Wasser und einige

Tropfen verdünnter Salzsäure zugegeben und das sich ausscheidende Oel zwei- oder dreimal mit Aether extrahirt.

Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers wurde ein farbloser Syrup erhalten, welcher selbst nach 4 tägigem Stehen über Schwefelsäure in Vacuum nicht erstarrte.

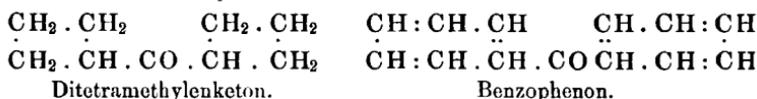
Die Analyse dieses Productes zeigte indessen, dass das erwünschte Oxim wirklich vorlag:

Ber. für C ₁₉ H ₁₅ NO	Gefunden
N 9.15	9.19 pCt.

Das Ditetramethylenketon ist isomer mit dem Phoron (Sdp. 196°), Isophoron (208—212°), Campherphoron (202—205°) und Diallylacetone (Sdp. 175°).

Brom wirkt auf das Ditetramethylenketon leicht ein, aber stets unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, wodurch bewiesen ist, dass in ihm keine doppelte Bindung vorhanden ist, sondern dass es wirklich zwei Tetramethylenringe enthält.

Das Ditetramethylenketon ist deswegen von Interesse, weil es dasjenige Derivat des Tetramethylens ist, welches dem Benzophenon der Benzolreihe entspricht.



Zuletzt wurde die Fraction 120—150° des ursprünglichen Oeles untersucht.

Nach zweimaligem Fractioniren wurde aus diesem Oel eine bei 136—137° constant siedende Fraction erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Gefunden			Berechnet
I.	II.	für	für
C 72.66	72.66	CH ₂ . CH . COH CH ₂ . CH ₂	CH ₂ . CH . CO . CH ₃ CH ₂ . CH ₂
H 10.20	10.05	71.43 9.52	73.47 pCt. 10.20 »

Diese Substanz kann also entweder der Tetramethylenaldehyd oder das Acetyltetramethylen sein.

Sie verbindet sich sehr leicht mit Natriumbisulfit unter Bildung einer sehr schön krystallisirenden Verbindung, welche in Wasser leicht löslich ist.

Mit Phenylhydrazin behandelt, entsteht eine gelbe, ölige Verbindung.

Mit Hydroxylamin verbindet sich die Substanz sehr leicht, leider konnte das Product nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Mit alkoholischem Kali gekocht, erleidet der Körper keine Veränderung.

Da dieses Oel ausserdem einen sehr charakteristischen, campherähnlichen Ketongeruch besitzt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass hier das wirkliche Acetyltetramethylen vorliegt.

Unter dem Namen »Acetyltetramethylen« ist früher¹⁾ eine Substanz beschrieben worden, welche aus der Acetyltetramethylencarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure entsteht. Die weitere Untersuchung²⁾ hat indessen gezeigt, dass dieser Körper kein Acetyltetramethylen ist, sondern das innere Anhydrid des Acetylbutylalkohols.

Wir sind mit der weiteren Untersuchung der oben beschriebenen Producte, wie auch mit der Darstellung des Tetramethylenaldehyds beschäftigt.

649. B. Creydt: Ueber die Raffinose oder Melitose und ihre quantitative Bestimmung.

[Mitgetheilt von B. Tollens.]

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ursache der auffallenden Erscheinungen, an dem sogenannten »spitzen Zucker«, welcher mittelst gewisser Verfahren aus Rübenmelasse gewonnen wird, ist die Gegenwart von Raffinose oder Melitose von Tollens³⁾ aufgefunden worden, und es sind diese Beobachtungen von Scheibler⁴⁾ und von v. Lippmann⁵⁾ sowie von Loiseau u. A. bestätigt worden.

Wünschenswerth war nun, die Raffinose, welche von so grossem Einfluss ist, quantitativ bestimmen zu können, und schon in unserer früheren Publikation haben wir die Grundzüge hierzu angegeben⁶⁾.

In einer soeben erschienenen Mittheilung hebt auch Scheibler⁷⁾ die Wichtigkeit einer quantitativen Mittheilung hervor und giebt er

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1789.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2557.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 26. — Rischbiet und Tollens, diese Berichte XVIII, 2611; Ann. Chem. Pharm.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1409, 1779.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 188, 3037.

⁶⁾ Creydt, Ann. Chem. Pharm.

⁷⁾ Diese Berichte XIX, 2868.