

Der im Exsiccator getrocknete Körper wurde analysirt:

I. 0.2615 g Substanz gaben 0.5086 g Kohlensäure und 0.1042 g Wasser.

II. 0.1557 g Substanz gaben 31.1 ccm Stickstoff bei 735 mm Barometerstand und 21° C.

		Berechnet			Gefunden	
für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 & \text{NO}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{N} = \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$				I.	II.	
C_{14}	168	53.33		53.04	—	pCt.
H_{13}	13	4.13		4.42	—	»
N_5	70	22.22		—	22.10	»
O_4	64	20.32		—	—	»
	<hr/>					
	315	100.00				

Lemberg, den 30. September 1889.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

464. A. Lipp: Ueber γ -Pentylenglycol und sein Anhydrid (Tetrahydromethylfurfuran).

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

Die in der Aufschrift genannten Verbindungen lassen sich ganz entsprechend darstellen, wie das früher von mir beschriebene δ -Hexylenglycol und sein Anhydrid ¹⁾, auch haben sie mit letzteren als niedere Homologe die grösste Aehnlichkeit. Obwohl das γ -Pentylenglycol und sein Anhydrid schon von Freer und Perkin jun. ²⁾ erhalten wurden, so sind doch die Angaben darüber so spärlich und mangelhaft, dass ich es als Pflicht betrachtete, die seiner Zeit von mir ³⁾ über diese Substanzen in Aussicht gestellten Versuche zum Abschluss zu bringen und die erhaltenen Resultate mitzuthemen.

γ -Pentylenglycol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$.

Zu seiner Darstellung werden 20 g Acetopropylalkohol in der 2—3fachen Menge Wassers gelöst und dann in einzelnen Portionen von etwa je 50 g 3 procentiges Natriumamalgam hinzugesetzt und fleissig geschüttelt. Die Reduction findet ziemlich lebhaft statt, so dass sich die Temperatur beträchtlich erhöht. Von Zeit zu Zeit wird mit Salzsäure neutralisirt und neues Natriumamalgam hinzugesetzt,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3275.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2566 und Journ. chem. soc. 1887, 836.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3286.

sobald die früher zugefügte Portion fast verflüssigt ist. Im Ganzen setzte ich etwa $1\frac{1}{2}$ mal so viel Amalgam hinzu, als theoretisch erforderlich ist, nämlich 450 g. Schliesslich lässt man noch 24 Stunden mit Natriumamalgam stehen, übersättigt dann mit Salzsäure und filtrirt von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes ab. Die Vollständigkeit der Reduction kann mit essigsäurem Phenylhydrazin erkannt werden, welches keine ölige Ausscheidung mehr geben darf, sondern nur eine schwache Trübung.

Wird zu dem Filtrat Kaliumcarbonat gesetzt, so lange sich dieses noch auflöst, so scheidet sich das Glycol als eine dickliche, ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche ab. Es wird abgehoben und die noch gelösten Reste desselben mit Aether ausgeschüttelt, was in drei wiederholten Operationen erreicht ist. Das abgehobene, sowie das mit Aether ausgezogene Glycol wird destillirt, wobei anfangs etwas Wasser entweicht, dann aber die Temperatur rasch steigt und zwischen $218-220^{\circ}$ fast alles übergeht. Das Destillat, einer nochmaligen Destillation unterworfen, lieferte bei $219-220^{\circ}$ reines γ -Pentylenglycol. Aus 20 g Acetopropylalkohol erhielt ich 17 g Glycol.

Das γ -Pentylenglycol bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit, von der Consistenz der englischen Schwefelsäure: es ist fast geruchlos und besitzt einen schwach bitteren Geschmack. In Wasser ist es sehr leicht in allen Verhältnissen löslich, ebenso in Alkohol und Chloroform; in Aether löst es sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit ziemlich schwer auf, leichter in ganz wasserfreiem; in Petroleumäther ist es unlöslich.

Beim Abkühlen auf -18° wird es ganz dickflüssig und zähe. Sein Siedepunkt liegt unter 713 mm Barometerstand bei $219-220^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Freer und Perkin geben denselben zu $210-220^{\circ}$ an. Beim Destilliren spaltet es nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, Wasser ab, sondern es geht ebenso, wie das δ Hexylenglycol völlig unzersetzt über. Zwar geben Freer und Perkin an, dass γ -Pentylenglycol beim Erhitzen bis auf seinen Siedepunkt in Wasser und ein leicht flüchtiges Oel zerfalle, allein dieses Verhalten kommt dem γ -Pentylenglycol nicht zu. Dass es selbst bei noch höherer Temperatur beständig ist, geht aus seiner Dampfdichtebestimmung hervor. Ich führte dieselbe im Dampfe des *p*-Nitrotoluols, also bei $236-237^{\circ}$, nach V. Meyer aus und erhielt folgendes Resultat.

0.068 g Substanz verdrängten 16.8 ccm feuchte Luft bei 20° und 721.35 mm Barometerstand auf 0° reducirt.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2$	Gefunden
D 3.60	3.62

Nach vollendeter Dampfentwicklung erhitzte ich noch 10 Minuten lang, ohne dass das Dampfvolumen sich veränderte. γ -Pentylenglycol

ist also auch noch bei 236° völlig beständig. Es stimmt dieses Verhalten überein mit dem des δ -Pentylenglycols, welches vor Kurzem von Gustavson und Demijanoff¹⁾ aus Pentamethylendiamin hergestellt wurde und das bei 260° unzersetzt siedet. Auch im übrigen Verhalten wird dieses Glycol, dessen Siedepunkt auffallend hoch liegt, mit dem γ -Pentylenglycol die grösste Aehnlichkeit zeigen.

Die Elementaranalyse des Glycols ergab folgende Zahlen:

I. 0.1635 g Substanz gaben 0.1755 g Wasser und 0.345 g Kohlensäure.

II. 0.1675 g Substanz gaben 0.1780 g Wasser und 0.3555 g Kohlensäure.

Ber. für $C_5H_{12}O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	57.69	57.55	57.87 pCt.
H	11.54	11.92	11.80 »

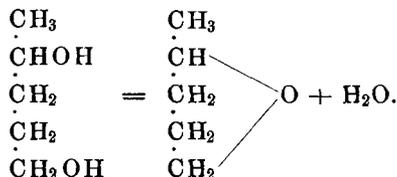
Sein spezifisches Gewicht ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 1.0003.

Um zum Alkylenoxyd des γ -Pentylenglycols zu gelangen, wollte ich zunächst den alt bekannten Weg einschlagen und versuchte daher, das Monobromhydrin des Glycols zu gewinnen, was jedoch nicht glückte. Leitet man gasförmigen Bromwasserstoff in γ -Pentylenglycol, so wird dieser unter bedeutender Erwärmung und Braunfärbung absorbiert, so wird es das Glycol dickflüssig. Ist es mit Bromwasserstoff gesättigt, so hat gerade 1 Mol. Glycol 1 Mol. Bromwasserstoff aufgenommen, wie dies unter gleichen Verhältnissen auch beim Aethylenglycol der Fall ist. Wird das Gemisch im zugeschmolzenen Glasrohr 2—3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, so wird es dünnflüssig und es scheidet sich auf einer schweren, öligen Flüssigkeit Wasser ab. Wird der Röhreninhalt mit etwas Wasser versetzt, mit Kaliumcarbonat übersättigt und das abgeschiedene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel destillirt, so geht zunächst eine leicht flüchtige Verbindung über, die nochmals destillirt bei 77 — 78° siedet und das weiter unten beschriebene γ -Pentylenoxyd ist. Bei fortgesetztem Erhitzen destillirt dann zwischen 198 — 201° eine farblose, schwere Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Diese enthält nach der Brombestimmung 67.92 pCt. Brom, während das Monobromhydrin 47.90 pCt., das Dibromür 69.56 pCt. Brom enthält; auch stimmt sie in dem übrigen Verhalten mit dem weiter unten beschriebenen Pentylenbromür überein. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen γ -Pentylenglycols und Bromwasserstoff auf 100° entsteht daher nicht, wie man erwarten sollte, Monobromhydrin, sondern das entsprechende Dibromür, während ein anderer Theil des Glycols in sein Anhydrid übergeht.

Als ich γ -Pentylenglycol mit 35—40 procentiger Bromwasserstoffsäure 1 Stunde lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad erhitzte,

¹⁾ Journal für prakt. Chemie 39 (N. F.), 542.

schied sich auf der Oberfläche eine leicht bewegliche Flüssigkeit ab, die gleichfalls den Geruch des γ -Pentylenoxyds besass. Den Röhreninhalt unterwarf ich einer Destillation und übersättigte die ersten Antheile des Destillats mit Potasche. Die abgeschiedene, leichte Flüssigkeit wurde getrocknet und destillirt, wobei sie bei $77-79^{\circ}$ überging und daher das erwähnte Oxyd war. Das Glycol giebt also beim Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure γ -Pentylenoxyd und zwar geht diese Reaction beinahe glatt, entsprechend folgender Gleichung von statten:



Wird das Glycol mit dem 3—4 fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure 3 Stunden im Wasserbad erhitzt, so geht es vollständig in das

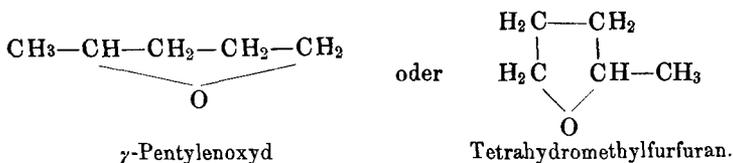
γ -Pentylendibromür, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$,

über. Destillirt man den Röhreninhalt mit Wasserdampf, so erhält man das Bromür als ein schweres, farbloses Oel, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Erhitzen im Fractionskölbchen bis auf 200° , wodurch ein Paar Tropfen einer leichter flüchtigen Verbindung überdestilliren, fast völlig rein ist. Die Brombestimmung von demselben gab folgende Zahlen:

- I. 0.303 g Substanz gaben 0.471 g Bromsilber und 0.011 g Silber.
 II. 0.2115 g Substanz gaben 0.3325 g Bromsilber und 0.007 g Silber.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$		Gefunden	
		I.	II.
Br	69.56	68.81	69.31 pCt.

Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, leicht aber löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sein Siedepunkt liegt bei $200-202^{\circ}$ unter 718 mm Barometerstand, dabei wird es aber theilweise zersetzt, indem Bromwasserstoffdämpfe entweichen.



So beständig das γ -Pentylenglycol selbst bei höherer Temperatur ist, so leicht spaltet es unter dem Einfluss wasserentziehender Sub-

stanzen ein Molekül Wasser ab, so dass meine früher ausgesprochene Ansicht, dieses Glycol werde sich ähnlich verhalten wie das δ -Hexylen glycol, sich vollständig bestätigte; ja es scheint diese Anhydridbildung beim γ -Pentylenglycol noch leichter stattzufinden, als wie bei letzterem. Wie schon weiter oben erwähnt, geht sie vor sich, wenn das Glycol mit verdünnter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt wird; ebenso wirkt 60—66 procentige Schwefelsäure. Zur Darstellung des γ -Pentylenoxyds wird das γ -Pentylenglycol mit dem dreifachen Gewichte 60procentiger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im zugeschmolzenen Rohr im kochenden Wasserbad erwärmt, der Röhreninhalt hierauf mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und etwa $\frac{1}{10}$ davon abdestillirt. Im Destillat ist dann neben Wasser alles Pentylenoxyd enthalten, welches mit Potasche völlig abgeschieden und getrocknet wird. Bei der darauffolgenden Destillation geht fast alles zwischen 76 — 82° über, nur wenig bleibt zurück, das höher siedet. Das Destillat wird nochmals mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und neuerdings destillirt, wobei reines γ -Pentylenoxyd bei 77 — 78° unter 716 mm Barometerstand übergeht. Aus 17 g Glycol erhielt ich 11 g Oxyd statt 14 g. Dasselbe bildet eine farblose, äusserst leicht bewegliche Flüssigkeit, die wie δ -Hexylenoxyd, besonders im verdünnten Zustand, dem gewöhnlichen Aether ähnlich riecht. In Wasser ist es ziemlich löslich. 1 Raumtheil Oxyd löst sich in etwa 10 Theilen Wasser. Wird eine solche Lösung erwärmt, so trübt sie sich, indem sich ein Theil des Oxyds ausscheidet. Potasche scheidet aus der wässrigen Lösung das γ -Pentylenoxyd fast völlig aus. Auf ammoniakalische Silber- oder Fehling'sche Lösung wirkt es weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei der Kochhitze des Wassers. Essigsäures Phenylhydrazin bringt in einer wässrigen Lösung des Oxyds gleichfalls keine Veränderung hervor. In Aether, Alkohol und Chloroform ist es äusserst leicht löslich. Seine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.1230 g Substanz gaben 0.130 g Wasser und 0.3145 g Kohlensäure.
 II. 0.202 » » » 0.219 » » 0.5175 » »

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$		I.	II.
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$			
C	69.76		69.74	69.86.
H	11.63		11.70	12.03.

Die Bestimmung der Dampfdichte, nach V. Meyer im Xyloldampf ausgeführt, ergab:

I. 0.070 g Substanz verdrängten 20.8 ccm feuchte Luft bei 20° und 721.35 mm Barometerstand auf 0° reducirt.

II. 0.071 g Substanz verdrängten 20.4 ccm feuchte Luft bei 20° und 721.35 mm Barometerstand auf 0° reducirt.

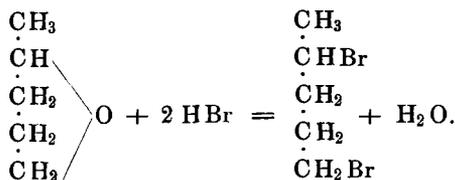
Ber. für C ₅ H ₁₀ O		Gefunden	
		I.	II.
D	2.98	3.02	3.12 pCt.

Das spezifische Gewicht des γ -Pentylenoxyds ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 0.8748.

Wie in seinen physikalischen Eigenschaften, gleicht das γ -Pentylenoxyd auch in seinem chemischen Verhalten vollständig dem δ -Hexylenoxyd. Ebenso wie letzteres verbindet es sich weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur mit Wasser. Ich erhitze es damit 10 Stunden lang auf 100°, sowie je 8 Stunden auf 160—170° und 200—210°, ohne dass es verändert wurde. Es unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den α -Alkylenoxyden, die hierbei mehr oder weniger leicht in die betreffenden Glycole übergehen. Auch möchte ich auf die grosse Verschiedenheit vom Dihydromethylfurfuran aufmerksam machen, welches sich so leicht mit den Bestandtheilen des Wassers verbindet und in Acetopropylalkohol übergeht¹⁾.

In gleicher Weise beständig wie gegen Wasser ist das Pentylenoxyd gegen wässriges Ammoniak. Ich liess es damit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitze es mit starkem Salmiakgeist längere Zeit auf 100°, 160—170° und 200°, ohne dass eine Veränderung eintrat. Ebenso widerstandsfähig ist das γ -Pentylenoxyd gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin bei gewöhnlicher und höherer Temperatur; mit ersterem erhitze ich es bis auf 200°, ohne dass eine Reaction zu beobachten war.

Während sich das γ -Pentylenoxyd gegen die eben genannten Substanzen so beständig zeigt, wird es leicht von Bromwasserstoff verändert. 35procentige Säure wirkt zwar beim Erhitzen auf 100° nicht darauf ein, wird es aber mit 60—65procentiger Bromwasserstoffsäure im kochenden Wasserbad erhitzt, so wird dasselbe verändert, aber es entsteht nicht etwa das Monobromhydrin des Pentylenglycols, sondern vorzugsweise γ -Pentylendibromür, entsprechend folgender Gleichung:



Als ich nämlich γ -Pentylenoxyd mit Bromwasserstoffsäure von oben erwähnter Concentration 3—4 Stunden im Wasserbad erhitze, schied sich ein schweres Oel aus, das, abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet, 67.22 pCt. Brom enthielt, während das Pen-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1199.

tylendibromid 69.56 pCt. verlangt, es bestand also dieses Oel vorzugsweise aus letzterem. Ich erhielt aus dem Pentylenoxyd reines Dibromür, als ich es mit der 3—4-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure 2 Stunden lang im Wasserbad erhitze, das entstandene Oel mit Wasserdampf übertrieb, mit Chlorcalcium trocknete und hierauf im Fractionskölbchen bis auf 200° erhitze. Das so erhaltene Bromür stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus dem γ -Pentylenglycol hergestellten überein, es siedet wie dieses bei 200 bis 202° unter theilweiser Zersetzung. Bei seiner Brombestimmung erhielt ich:

0.214 g Substanz gaben 0.337 g Bromsilber und 0.0065 g Silber.

Ber. für $C_5H_{10}Br_2$	Gefunden
Br 69.56	69.25 pCt.

Es verhält sich also nach den vorstehenden Versuchen das γ -Pentylenglycol ganz ähnlich wie das δ -Hexylenglycol. Die Anhydridbildung des ersteren scheint noch leichter stattzufinden als bei letzterem, hingegen ist das γ -Pentylenoxyd gegen Halogenwasserstoffsäuren etwas widerstandsfähiger als das δ -Hexylenoxyd. Beide Glycole unterscheiden sich durch die beschriebene Anhydridbildung wesentlich von den α -Glycolen, ebenso sind die Oxyde der ersteren durch ihre Beständigkeit gegen Wasser und Ammoniak sehr verschieden von den Anhydriden der letzteren.

München, den 4. October 1889.

465. E. Nölting: Untersuchungen über Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

1. Zur Kenntniss der Rosanilinbildung.

Die Bedingungen der Fuchsinbildung aus dem Anilin und seinen Homologen sind besonders von A. W. Hofmann, Rosenstiehl¹⁾, Emil und Otto Fischer²⁾, und zuletzt von Rosenstiehl und Gerber³⁾ in eingehender Weise studirt worden.

¹⁾ Ann. chim. phys. [5], 8, 192.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 274. Diese Berichte XIII, 2204.

³⁾ Ann. chim. phys. [6], 2, 331.