

leicht auf und wird dabei grösstentheils in die oben erwähnte, bromfreie Säure verwandelt. Daneben entsteht eine andere, in Wasser etwas schwieriger lösliche und daraus schön krystallisirende Säure, die über 240° schmilzt und möglicherweise die β -Oxycamphoronsäure Kachler's (l. c.) darstellt. Die beiden Säuren können mittels ihrer Baryumsalze von einander getrennt werden.

Auch in anderer Weise zeigt sich die bromirte Anhydridsäure als besonders umsetzungsfähig. Mit Anilin übergossen geht sie, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in eine Anilsäure über, die bei 236° schmilzt, dabei ein in Soda unlösliches Anil (Schmp. $171-172^{\circ}$) liefernd. Beim Uebergiessen des letztgenannten mit alkoholischem Natron scheint eine andere Anilsäure wie die ursprüngliche zu entstehen. Auch mit Ammoniak setzt sich die ursprüngliche bromirte Säure leicht um. Zu bemerken ist, dass die angegebenen Schmelzpunkte nur unter Reserve mitgetheilt werden, da ich für die Vorarbeiten nur eine kleine Menge Camphoronsäure vorrätzig hatte und die Versuche mit wenig Material ausgeführt wurden.

Soviel ist hieraus doch zu ersehen, dass sich die bromirte Anhydridsäure dem Bromcamphersäureanhydrid sehr ähnlich verhält, nur mit dem Unterschiede, dass sie ein freies Carboxyl enthält, wodurch die Umsetzungen viel leichter verlaufen.

Speciell werde ich bei der Weiterführung der Arbeit meine Aufmerksamkeit auf die entstehenden bromfreien Säuren richten und besonders ihre Spaltung durch Oxydationsmittel studiren. Auch Versuche zur weiteren Bromirung des Camphoronsäurechlorids sind im Gange.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

4. N. Demjanoff: Ueber das Methyltrimethylen.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Zur Darstellung des Methyltrimethylens diente das Dibrombutan von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Das letztere wurde von mir erhalten zuerst aus den Producten der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamin, dann aus dem β -Butylenglycol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, welches ich aus Aldol darstellte ¹⁾. Dasselbe Dibrombutan erhielt später Stauss ²⁾ nach der ersteren der oben genannten Methoden, nach der letzteren erhielt es vor Kurzem

¹⁾ N. Demjanoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. [1], 24, 346. Diese Berichte 25, Ref. 912.

²⁾ W. Stauss, Ueber eine Pentamethyldicarbonensäure und Monocarbonensäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1894.

Perkin ¹⁾. Ausserdem hat Perkin die Bildung desselben Dibrombutans vor Kurzem auch bei der Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das von ihm erhaltene Hydroxytetramethylen beobachtet.

Da die Reduction des Aldols manche Schwierigkeiten darbietet und Wurtz ²⁾ vor seinem Tode nicht dazu gekommen zu sein scheint, diese Operation ausführlicher zu beschreiben, so halte ich es nicht für überflüssig hier anzugeben, unter welchen Bedingungen ich die beste Ausbeute erhielt. Zur kalten wässrigen 10 procentigen Lösung des Aldols wurde nach und nach 1 procentiges Natriumamalgam unter zeitweiligem Ansäuern mit Salzsäure hinzugefügt. Nach der Vollen- dung der Reduction wurde die vom Quecksilber getrennte Lösung mit Potasche übersättigt und mehrmals mit Aether extrahirt, was bei der geringen Löslichkeit des Glycols in Aether eine ziemlich zeit- raubende Operation ist. Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Auf solche Weise gelang es mir, an reinem bei 204—206° C. siedenden Glycol 60 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erhalten. Im Ganzen wurden von mir etwa 270 g des reinen Glycols dargestellt.

Das Glycol wurde durch Erwärmen mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure in Dibrombutan übergeführt, das eine farblose Flüssigkeit darstellt, die bei 71—72° bei 20 mm und bei 174.5 bei 748 mm siedet.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol unter den von Gustavson ³⁾ für die Darstellung des Trimethylens festgestellten Bedingungen verhält sich das Butylenbromid dem Trimethylenbromid ganz analog und giebt dabei das entsprechende Butylen, welches von allen bisher bekannten Butylenen verschieden, und wie aus den weiter angeführten Thatsachen zu ersehen ist, das Methyltrimethylen von der Formel



10 g Bromür, 12 g Zinkstaub und 20 g Alkohol von 70 pCt. wurden in einem kleinen Kölbchen im Wasserbade erwärmt. Bei 40—45° C. beginnt die rasche, aber regelmässige Gasentwicklung; um die Reaction zu vollenden, ist die Temperatur des Wasserbades zuletzt bis auf 80° C. zu erhöhen. Aus 10 g Bromür wird auf diese Weise etwa ein Liter Gas erhalten, das im Gasometer über Wasser gesammelt wird. Das Gas ist schwer löslich in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und brennt angezündet mit leuchtender, russender Flamme. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz wird das Gas zu einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit con-

¹⁾ Perkin, Chem. News Vol. 70, No. 1827, p. 265, November 1894.

²⁾ Wurtz, Compt. rend. 97, 473.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1882, N. F. 26, 367.

densirt, die bei $+4^{\circ} - 5^{\circ}$ C. siedet. Der mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknete und dann verflüssigte Kohlenwasserstoff wurde analysirt, wobei folgende Daten erhalten wurden:

Analyse: Ber. für C_4H_8 .

Procente: C 85.72, H 14.28.

Gef. » » 85.91, 85.64, » 14.17, 14.12.

Es wurde auch das specifische Gewicht bei -8° C. und -20° C. bestimmt.

$$\begin{array}{l} \text{I a. } d_0^{-20} = 0.6908 \\ \text{b. } d_0^{-20} = 0.6917 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{I a.} \\ \text{b.} \end{array}} \right\} \text{Im Mittel } d_0^{-20} = 0.6912.$$

$$\text{II. } d_0^{-8} = 0.6760.$$

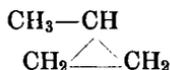
Eine zweiprocentige Chamäleonlösung wird durch den Kohlenwasserstoff auch bei längerer Einwirkung nicht entfärbt. Im directen Sonnenlichte verbindet sich das neue Butylen leicht mit Brom zu dem ursprünglichen Dibrombutan, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, das durch seinen Siedepunkt, sein specifisches Gewicht und durch Brombestimmung identificirt wurde. Unter diesen Bedingungen findet ausser Addition von Brom auch eine geringe Substitution statt, an welcher jedoch nicht mehr als 5 pCt. der im Aequivalentverhältniss genommenen Brommenge theilnimmt. Im Dunkeln tritt die ganze Brommenge auch nach Verlauf von 24 Stunden nicht in Reaction. Nach einer Stunde reagirt etwa $\frac{1}{2}$, nach 3 Stunden etwa $\frac{3}{4}$ der ganzen Brommenge bei Sommertemperatur (etwa 24° C.). Die Verbindung aller bisher bekannten Butylene mit Brom im Dunkeln kann man, wie vergleichende Versuche mir gezeigt haben, momentan eintretend nennen, da die dazu nöthige Zeit sich nach Bruchtheilen einer Minute schätzen lässt. Das Trimethylen verbindet sich aber mit Brom im Dunkeln, wie von mir gemeinschaftlich mit Gustavson¹⁾ ausgeführte Versuche gezeigt haben, viel langsamer.

Mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 verbindet sich das Butylen zu Jodbutan, C_4H_9J , das bei $119 - 120^{\circ}$ C. siedet und bei der Prüfung nach Victor Meyer und Locher die Reaction des secundären Jodürs anzeigt, somit wenigstens hauptsächlich $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ ist.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Butylen vollständig absorbirt und in ein Gemisch von hochsiedenden Polymeren verwandelt. Die mit dem halben Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure, mit dem verflüssigten Kohlenwasserstoffe in ein Glasrohr eingeschmolzen, löst denselben nach und nach. Unterwirft man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit der Destillation, so erhält man Butylalkohol, welcher mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet bei $94 - 100^{\circ}$ C. siedet und mittels Jodwasserstoffsäure sich in Butyl-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1891, N. F. 43, 399. Anmerkung.

jodid, C_4H_9J , vom Siedepunkt $119-120^0$ verwandeln lässt. Aus den soeben angeführten Thatsachen folgt, dass dem neuen Butylen seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach die Structurformel



zuzuschreiben ist.

Das Dibrombutan von der Formel $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, welches von Gustavson und mir ¹⁾ zuerst dargestellt ist, sowie einige andere Bromüre, in welchen zwei Bromatome durch mehr als ein Kohlenstoffatom getrennt sind, wie Pentamethylenbromid, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, und das von mir dargestellte, schön krystallisirende Dibromhexan, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ ²⁾, verhalten sich zu Zinkstaub und Alkohol wesentlich anders als Trimethylenbromid und Dibrombutan von der Formel $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Man erhält namentlich aus ihnen die Reductionsproducte mit einem Bromatom: wie das Butylbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, Amylbromid und Hexylbromid und verhältnissmässig wenig Kohlenwasserstoffe, welche, wie es scheint, ihrer Zusammensetzung nach ein Gemisch von gesättigten und der Reihe C_nH_{2n} angehörenden mit der entsprechenden Anzahl der Kohlenstoffatome darstellen.

Landwirthschaftliches Institut zu Petrovskoje Rasumowskoje bei Moskau, 14. December 1894.

5. C. Counciler: Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten. (Eingegangen am 14. Januar.)

Die Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten wurde zuerst von E. Fischer und W. L. Jennings ³⁾ ohne Anwendung von Wärme versucht, doch wurden hierbei keine fassbaren Producte erhalten. Bei Gelegenheit der Ausarbeitung einer Methode, Furfurol mittels Phloroglucins quantitativ zu bestimmen, untersuchte ich nach einem nur wenig von E. Fischer's Methode verschiedenen Verfahren die Einwirkung des Phloroglucins auf einige Aldehyde und namentlich auf Zuckerarten. Hierbei wurden verschiedene Condensationsproducte erhalten. Auf meine Bitte hat Hr. Prof. Fischer mir die Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit überlassen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1889, N. F. 39, 542.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. [1], 22, 117, 1890.

³⁾ Diese Berichte 17, 1355.