

2. Hydrate: Das Lithiumformiat bildet ein Monohydrat, welches sich bei  $94^{\circ}$  zersetzt. Die kleinkrystallinische Hydratform von Rammelsberg ist mit der gewöhnlichen identisch. — Das Natriumformiat vermag als Tri- und als Di-Hydrat mit den Umwandelungspunkten  $17^{\circ}$  bzw.  $25^{\circ}$  aufzutreten. Die Existenz des angeblichen Tetrahydrates und des Monohydrates konnte nicht bestätigt werden. — Das Kaliumformiat hat keine Hydrate ergeben. — Die bei  $18^{\circ}$  stabilen Formen der Alkaliformiate sind also einander nicht analog.

3. Saure Formiate: Die Ameisensäure bildet mit dem Kalium- und dem Natrium-Formiat saure Verbindungen, welche auf 1 Mol. Salz 1 Mol. Säure enthalten, und welche ähnlich wie die Salzhydrate als Anlagerungsproducte aufgefasst werden können. Sie besitzen, ebenso wie diese, Umwandelungspunkte, bei denen sie in neutrales Salz und ameisensaure Lösung zerfallen, und zwar wandelt sich das saure Kaliumsalz bei  $95^{\circ}$ , das Natriumsalz bei  $66^{\circ}$  um. Das saure Natriumsalz zeigt eine dem Verwittern der Hydrate analoge Erscheinung. Die Existenz krystallwasserhaltiger saurer Formiate ist unwahrscheinlich.

4. Löslichkeit: In Wasser wie in Ameisensäure sind die Alkaliformiate sämmtlich leicht löslich. Die Löslichkeit der wasserfreien Salze ordnet sich wachsend in der Reihe Li, Na, K, abweichend von den meisten anderen Alkalisalzen, also im Sinne der Anschauungsweise von Abegg und Bodländer nach der elektrischen Spannungsreihe des Metalles.

5. Dampfdruck: Der Dampfdruck der gesättigten Lösungen des Kaliumformiates erreicht niemals Atmosphärendruck.

Charlottenburg, den 8. Mai 1903.

### 320. C. Harries: Zur Kenntniss des Acetyltrimethylens.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Mai 1903.)

Vor Kurzem hat Hr. Curt Scheda eine Untersuchung »Ueber Trihydromethylenfurfuranoxim und sein Salzsäure-Additionsproduct« in den »Berichten« veröffentlicht<sup>1)</sup> und darin mitgeteilt, dass dieselbe auf meine Veranlassung ausgeführt sei. Dies ist in der That richtig, allein die Publication ist ohne mein Wissen und Willen erfolgt. Da die genannte Abhandlung leicht zu Missverständnissen führen könnte

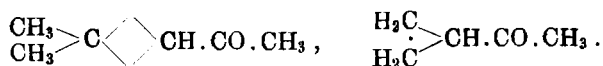
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1379 [1903].

und der experimentelle Theil einige Angaben enthält, die der Correction bedürfen, so sehe ich mich zu folgender Richtigstellung genöthigt.

Hr. Scheda hat angegeben, dass der Zweck der Untersuchung, die Identificirung des Lipp'schen Trihydromethylenfurfurans mit dem Perkin'schen Acetyltrimethylen gewesen sei, und kommt nach den experimentellen Ergebnissen zu dem Schluss, dass die Identität vorhanden sei, während er die von Lipp aufgestellte Constitutionsformel beibehalten wissen will.

Hr. Scheda hat nun übersehen, dass bereits von Wagner<sup>1)</sup> die Identität der beiden Producte nachgewiesen und ausserdem gezeigt worden ist, dass sie die Constitution eines Acetyltrimethylens besitzen müssen. Wagner hat sich allerdings nicht eines so sicheren Mittels, wie es die Darstellung der Oxime ist, zum Nachweis der Identität bedient.

Die Veranlassung zur Untersuchung des Verhaltens von Acetyltrimethylen gegen Hydroxylamin war eine ganz andere und ist in einer früheren Arbeit von mir und Jablonski<sup>2)</sup> begründet. Damals ist gefunden worden, dass das Mesityloxyd zwei stereoisomere Oxime liefert. Nun hatte ich nach der Hypothese von Baeyer, welche die Aethylenbindung als einfachsten Fall eines hydrirten Kohlenstoffringes hinstellt, gefolgert, dass, wenn wirklich die Aethylenbindung etwas Aehnliches wie der Trimethylenring ist, auch das Acetyltrimethylen zwei stereoisomere Oxime liefern müsse:



Die stereoisomeren Mesityloxime wurden auf zweierlei Art erhalten:

I. Die Einwirkung von freier, alkoholischer Hydroxylaminlösung auf Mesityloxyd ergab das alkalistabile Oxim.

II. Die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung auf Mesityloxyd ergab das säurestabile Oxim.

Das alkalistabile Oxim wurde ausserdem durch Kochen des säurestabilen mit Natronlauge und umgekehrt, das säurestabile durch Behandlung des alkalistabilen mit ätherischer Salzsäure erhalten<sup>3)</sup>. Bei der Untersuchung des Acetyltrimethylens bezw. seines Oxims unter den gleichen experimentellen Bedingungen<sup>4)</sup> hat sich nun unzweideutig ergeben, wie ich mit Aufwendung einer grösseren Menge Substanz fest-

<sup>1)</sup> Idzkowska und Wagner, Centralbl. 1898, II, 474.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1374 [1898].

<sup>3)</sup> Harries und Gley, diese Berichte 32, 1330 [1899].

<sup>4)</sup> Hr. Scheda hat auch diese experimentellen Bedingungen nicht richtig wiedergegeben.

gestellt habe, dass immer nur ein Oxim beinahe quantitativ entsteht, welches bei 50–51° schmilzt und schön krystallisirt, wie von Perkin jr.<sup>1)</sup> schon beobachtet wurde. Geringe, ölige Beimengungen sind nur auf kleine Verunreinigungen, welche während der Reaction sich bilden, zurückzuführen.

Hr. Scheda hat noch ein Chlorhydrat vom Schmp. 140°, welches er als Nebenproduct bei der Einwirkung von Hydroxylamin oder von Salzsäure auf das Oxim erhielt, beschrieben. Bei der Analyse fand er 50.46 pCt. Chlorgehalt; bei einer Nachprüfung ergab sich, dass dieses Chlorhydrat nur Hydroxylamin-chlorhydrat ist (50.79 pCt. Chlor).

Die Schlussfolgerungen, welche aus dem experimentellen Ergebniss der vorliegenden Untersuchung auf die Natur der Doppelbindung gezogen werden können, werde ich in einiger Zeit bei einer anderen Gelegenheit auseinandersetzen.

### 321. F. Ullmann und J. Bex Uzbachian: Ueber die Verwendung von Permanganaten als Oxydationsmittel.

(Eingegangen am 23. Mai 1903.)

Seit einiger Zeit befindet sich Calciumpermanganat<sup>2)</sup> zu relativ billigem Preis im Handel, und wir hielten es für interessant, dasselbe auf seine eventuelle Verwendbarkeit, an Stelle von Kaliumpermanganat, als Oxydationsmittel zu prüfen. Calciumpermanganat bildet das neutrale, in Wasser unlösliche Calciummanganit, während Kaliumpermanganat bekanntlich Kaliumhydroxyd als wasserlöslichen Bestandtheil liefert. Zudem ist das Calciumpermanganat zum Unterschied von der entsprechenden Kaliumverbindung in Wasser sehr leicht löslich, sodass auch diese Eigenschaft hier und da bei seiner Verwendung von Vortheil hätte sein können. Im Anschluss daran haben wir die bekannten Oxydationen der Benzolhomologen mittels Kaliumpermanganat allein, oder unter Zusatz von Magnesiumsulfat, oder Einleiten von Kohlen säure wiederholt, indem wir unser Hauptaugenmerk auf die Erzielung möglichst hoher Ausbeute richteten. Die diesbezüglichen Ver-

<sup>1)</sup> Marshall, Perkin, Soc. 59, 865 [1891]. Perkin, Sinclair, Soc. 61, 50 [1892].

<sup>2)</sup> Das Calciumpermanganat stammte vom »Oesterreichischen Verein für chemische und metallurgische Production, Aussig i/E. Es enthielt 77.81 pCt.  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ , während das bekannte, mit 5 Molekülen Wasser krystallisirende Salz nur 75.53 pCt.  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$  enthält. Das technische Product hatte also bereits etwas Krystallwasser verloren.