

wäßrigen Lösung der Säure wurde nach der Methode von Kohlrausch-Ostwald bei 25.0° bestimmt. Es stellte sich dabei heraus, daß die Leitfähigkeit mit der Zeit etwas zunimmt, wahrscheinlich infolge Zersetzung der Säure durch die platinieren Elektroden. Durch möglichst schnelles Arbeiten gelang es indessen, eine gute Konstanz des Affinitätskoeffizienten zu erhalten, wie die folgenden Tabellen zeigen, in welchen v die Verdünnung in Litern, \mathcal{A} das molekulare Leitvermögen in $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Ohm} \times \text{Mol}}\right)$, 100α den Dissoziationsgrad in Prozenten und K den Affinitätskoeffizienten $\frac{100 \alpha^2}{v(1-\alpha)}$ bezeichnen. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mit $\frac{1}{50}$ -Chlorkaliumlösung bestimmt, für welche $\kappa_{25} = 0.002768$ angenommen wurde. Für die Leitfähigkeit des Wassers (2×10^{-6}) ist keine Korrektion angebracht. $\mathcal{A}_\infty = 380$.

Tabelle I.

v	\mathcal{A}	100α	K
15.73	20.01	5.265	0.0186
31.46	27.83	7.323	0.0184
62.92	38.64	10.17	0.0183
125.8	53.71	14.13	0.0185
251.7	73.62	19.37	0.0185
503.4	99.14	26.09	0.0183

Tabelle II.

v	\mathcal{A}	100α	K
15.40	19.66	5.173	0.0183
30.80	27.49	7.234	0.0183
61.60	37.95	9.986	0.0180
123.2	52.70	13.87	0.0181
246.4	72.36	19.04	0.0182
492.8	98.14	25.83	0.0183

Mittel $K = 0.0183$.

350. N. Demjanow und M. Dojarenko: Beiträge zur Aufklärung der Frage über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethyldiamin.

(Eingegangen am 18. Mai 1907.)

Die gegenwärtige Untersuchung stellt die Erweiterung und Vervollständigung einer schon vor längerer Zeit von dem einen von uns¹⁾ ausgeführten Arbeit dar. Die Ursache zu ihrer Wiederholung war die Tatsache, daß die Frage über die Konstitution der bei dieser Reaktion sich bildenden Produkte bis jetzt nicht völlig gelöst ist und einige Widersprüche in der Literatur vorhanden sind über die Zusammensetzung

¹⁾ Gustavson und Demjanoff, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 542 [1899]. N. Demjanow: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure usw., Moskau 1895, (russisch) Dissertation.

der Produkte dieser Reaktion. Wir und die anderen, die nach unserer Methode gearbeitet haben¹⁾, fanden Endprodukte der Reaktion mit derselben Zahl der Kohlenstoffatome wie bei dem als Ausgangsmaterial genommenen Diamin. Nur E. Haworth und Perkin²⁾ vermuten auf Grund ihrer Versuche mit Glykolen, daß bei dieser Reaktion Verbindungen mit fünf Atomen Kohlenstoff zugleich mit Verbindungen von vier Atomen Kohlenstoff entstehen und die letzteren sogar in vorherrschender Menge. Das alles hat uns gezwungen, unsere Untersuchung zu wiederholen.

Pentamethylendiaminchlorhydrat (117 g) wurde von uns nach der Methode von Braun³⁾ aus Piperidin dargestellt. Die Reinheit des Pentamethylendiaminchlorhydrats zeigte uns die Platinbestimmung im Chloroplatinat, die folgende Resultate ergab:

0.1667 g Sbst.: 0.0635 g Pt.

$[\text{CH}_2]_5(\text{NH}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 38.07. Gef. Pt 38.09.

Die Zersetzung des salpetrigen Salzes des Pentamethylendiamins und die Trennung der gebildeten Produkte haben wir unter denselben Bedingungen wie früher ausgeführt. Auf diese Weise sind ca. 10 g Bromide der Kohlenwasserstoffe, 23 g Alkohole und 23 g Glykole erhalten worden.

Die Bromide.

Wir haben zwei krystallinische Bromide $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ erhalten. Eines von ihnen schied sich gleich nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus warmem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen aus und schmolz bei 86°. Dieses Bromid wurde von dem einen von uns schon früher erhalten und beschrieben. Jetzt führen wir noch die Resultate einer vollständigen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung an, da wir früher nur eine Bestimmung des Bromgehaltes angegeben hatten.

0.4196 g Sbst.: 0.2399 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.4062 g Sbst.: 0.2300 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.1800 g Sbst.: 0.3479 g AgBr.

Benzol: 12.34 g; Sbst.: 0.1912, 0.6044 g; Depr.: 0.21°, 0.64°.

Mol.-Gew. Ber. 388. Gef. 361, 351.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$. Ber. C 15.46, H 2.06, Br 82.48.

Gef. » 15.59, 15.44, » 2.16, 2.08, » 82.25.

¹⁾ A. Hochstetter, Sitzungsber. der Wien. Akademie **1902**, 962. Euler, diese Berichte **28**, 2952 [1895]. Stauss, Über eine Synthese der Pentamethylencarbonsäure, Dissertation 1894.

²⁾ Journ. Chem. Soc., **1894**, 95.

³⁾ Diese Berichte **37**, 2915, 3583 usw. [1904].

Das zweite Bromid hatte sich aus der nach der Absonderung des ersten Bromids gebliebenen halbflüssigen Masse beim Stehen im Kühlraum ausgeschieden. Dieses Bromid krystallisiert in kleinen Prismen und schmilzt bei 112.5—113°, da wir aber dieses Bromid in einer für die Analyse genügenden Menge nicht abzuscheiden vermochten, haben wir nur die Brombestimmung im halbflüssigen Bromid ausgeführt, wobei wir folgende Resultate erhielten:

0.1986 g Sbst.: 0.3797 g AgBr. — 0.1667 g Sbst.: 0.3194 g AgBr.

$C_5H_8Br_4$. Ber. Br 82.47. Gef. Br 81.36, 81.53.

Da wir auch von dem bei 86° schmelzenden Bromid nicht für weitere Untersuchung genügende Mengen besaßen, so konnten wir daraus nicht einen Kohlenwasserstoff abscheiden und seine Konstitution durch Oxydation bestimmen. Wir haben aber den Versuch angestellt, auf andere Weise einen von den Kohlenwasserstoffen C_5H_8 darzustellen, nämlich durch die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Dijodpentan oder Dichlorpentan, $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. Es gelang uns, auf diese Weise in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, dessen Tetrabromid bei 86° schmolz, und das nach der Form der Krystalle und Löslichkeit unserem Bromide sehr ähnlich war. Da aus Dijodpentan, $CH_2J.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2J$, (ohne Umlagerung) Divinyl-methan sich bilden mußte, so ist es sehr wahrscheinlich, daß auch das von uns erhaltene Tetrabromid (Schmp. 86°) ein Derivat des Divinylmethans sei. Zu demselben Schlusse ist schon früher Thiele gekommen, der Piperylen der Oxydation mit Permanganat unterwarf und aus den Produkten der Oxydation den Schluß zog, daß Piperylen die Konstitution eines α -Methylbutadiens, $CH_2:CH.CH:CH.CH_3$, hat und sagt: »das Tetrabromid des echten Divinylmethans dürfte Demjanow als einen bei 86—87° schmelzenden Körper in Händen gehabt haben«. Das Tetrabromid vom Schmp. 112—113° scheint das Tetrabromid des Piperylens zu sein, welches neben dem Divinylmethan bei der Zersetzung des salpetrigen Pentamethylendiamins entsteht.

Alkohole.

Die flüchtigen Produkte der Reaktion, die wir einer mehrfachen Destillation unterwarfen, wurden geteilt in folgende Fraktionen:

I. 78—88°	0.8 g	IV. 121—125°	1.15 g
II. 88—103°	0.7 »	V. 125—130°	paar Tropfen
III. 112—117°	0.95 »	VI. 130—135°	13.65 g.

Um die Frage nach der Gleichartigkeit der Zusammensetzung der Alkohole aufklären zu können, haben wir die verschiedenen Fraktionen der Elementaranalyse unterworfen. Es sind analysiert worden: die kleinen, bei 112—

117°, 121°—125° siedenden Fraktionen und die bei 130—136° siedende Hauptportion. Die Resultate der Analyse waren in allen Fällen größtenteils gleich. Der Gehalt an Kohlenstoff wurde um etwa 0.5—0.7 % zu niedrig, der von Wasserstoff etwas zu hoch gefunden (was von einem gewissen Feuchtigkeitsgrade des gebrauchten Materials abhing). Wegen Mangel an Material ist es uns nicht gelungen, die Analyse der niedrigen Fraktionen zu wiederholen; die bei 130—136° siedende Fraktion wurde sorgfältig mit Bariumoxyd getrocknet und noch einmal analysiert.

0.2227 g Sbst.: 0.5690 g CO₂, 0.2339 g H₂O.

C₅H₁₀O. Ber. C 69.76, H 11.63.

Gef. » 69.69, » 11.67.

Wir halten hiermit die Frage nach der Gleichartigkeit der Zusammensetzung der Alkohole für erledigt und betrachten die letzteren als eine Mischung der isomeren Alkohole von der Zusammensetzung C₅H₁₀O.

Zur Aufklärung der Frage über die Konstitution der Alkohole haben wir 5 g der bei 130—136° siedenden Substanz der Oxydation mit Chamäleon unterworfen. Es wurden flüchtige und zweibasische Säuren erhalten. Die flüchtigen Säuren (nachdem eine Prüfung auf Ameisensäure mit Silbernitrat und Sublimat ein positives Resultat ergeben hatte) wurden in Silbersalze übergeführt und der Gehalt des Silbers in den einzelnen Portionen bestimmt.

C₂H₃AgO₂. Ber. Ag 64.66.

C₃H₅AgO₂. » » 59.66.

Gef. » 59.16, 61.82, 63.64, 63.93, 64.36.

Die zweibasischen Säuren wurden mit Äther ausgezogen und nachher aus heißem Wasser umkrystallisiert. Auf solche Weise haben wir Bernsteinsäure in gut ausgebildeten Krystallen mit dem Schmp. 183° erhalten. Die Analyse der Säure ergab uns folgende Resultate:

0.1650 g Sbst.: 0.2449 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.68, H 5.09.

Gef. » 40.49, » 5.42.

Es hatte sich etwa 1 g reiner Bernsteinsäure nebst einer kleinen Menge von Oxalsäure (ca. 0.1 g) ausgeschieden.

Aus den Resultaten der Oxydation ist zu schließen, daß die Hauptfraktion der Alkohole (132—136°) hauptsächlich den Alkohol, CH₂:CH.CH₂.CH₂.CH₂.OH, neben seinem Isomeren, CH₃.CH:CH.CH₂.CH₂.OH, enthält. Ob darin auch noch eine geringe Menge der Verbindung CH₃.CH₂.CH:CH.CH₂.OH enthalten ist, muß dahingestellt werden.

Glykole.

Die Glykole haben wir durch fraktionierte Destillationen getrennt. Die Resultate der letzteren seien hier angeführt.

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| 1. bis 225° sehr wenig, | 4. 234—236° 8 g, |
| 2. 225—230° 4.85 g, | 5. 240—256° etwa 1 g. |
| 3. 230—233° 1.6 g, | |

Um die Frage endgültig beantworten zu können, ob bei der Bildung der Glykole aus Pentamethyldiamin keine Kohlenstoffabspaltung stattfindet, haben wir die Fraktionen der Glykole vom Sdp. 225—230° und 234—236° analysiert. Dabei wurden folgende Resultate erzielt.

Fraktion 225—230°.	I. 0.1999 g Sbst.: 0.4214 g CO ₂ , 0.2064 g H ₂ O.
	II. 0.2084 g Sbst.: 0.4388 g CO ₂ , 0.2160 g H ₂ O.
» 234—236°.	III. 0.2249 g Sbst.: 0.4757 g CO ₂ , 0.2328 g H ₂ O.
	C ₅ H ₁₂ O ₂ . Ber. C 57.69, H 11.52.
225—230°.	Gef. » 57.49, 57.43, » 11.47, 11.51.
234—236°.	» » 57.68, » 11.50.

Die Resultate der Analysen stimmen so vortrefflich mit den für die Formel C₅H₁₂O₂ berechneten überein, daß sie jede Möglichkeit ausschließen, daß neben Pentamethylenglykol auch Tetramethylenglykol sich bildete. Nach der Analogie mit dem Verhalten des Tetramethyldiamins konnte man erwarten, daß die aus Pentamethyldiamin sich bildenden Glykole ein Gemisch isomerer Verbindungen, CH₂(OH).CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.OH und CH₃.CH(OH).CH₂.CH₂.CH₂.OH, darstellen, was von dem einen von uns schon früher ausgesprochen wurde. Um der Lösung dieser Frage näher zu treten, führten wir die Fraktion 225—230° in Bromide C₅H₁₀Br₂ und diese letzteren weiter in gewöhnlicher Weise in Nitrile über, welche wir durch Erwärmen mit Salzsäure in Säuren überführten. Man konnte erwarten, neben Pimelinsäure auch α-Methyl-adipinsäure zu finden. In Wirklichkeit haben wir nur die erstere im Zustande der Reinheit abgeschieden und sowohl durch Schmp. 103—104°, Krystallform, wie auch durch Analyse identifiziert, wodurch das Vorhandensein des Glykols, CH₂(OH).CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.OH, in großer Menge auch in der niederen Fraktion bewiesen ist. Die Analyse der Pimelinsäure ergab uns folgende Resultate:

0.1427 g Sbst.: 0.2723 g CO ₂ , 0.0949 g H ₂ O.
C ₇ H ₁₂ O ₄ . Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.05, » 7.39.

Was die α-Methyl-adipinsäure betrifft, so gelang es uns nicht, diese Säure in reinem Zustande zu erhalten, obgleich wir eine kleine Menge einer leichter in Wasser löslichen Säure bekamen, die bei etwa 50° schmolz.

Aus dem oben Angeführten ist zu schließen, daß

1. alle bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin sich bildenden Produkte dieselbe Zahl der Kohlenstoffatome wie das Pentamethylendiamin enthalten; sie bilden ein Gemisch isomerer Verbindungen der Zusammensetzung: C_5H_8 , $C_5H_{10}O$, $C_5H_{12}O_2$.

2. Unter den isomeren Verbindungen sind in vorherrschender Menge die Körper mit endständigen Hydroxylen und Doppelbindungen: $CH_2:CH.CH_2.CH:CH_2$, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$, und in geringeren Mengen auch die Verbindungen $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.OH$ und $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$ vorhanden.

351. N. J. Demjanow und M. Dojarenko:
Über zwei neue Darstellungsmethoden des Tetramethylen-
alkohols (Cyclobutanol).

(Eingegangen am 18. Mai 1907.)

Einwirkung von Jod auf tetramethylencarbonsaures Silber.

Um Tetramethylencarbinol darzustellen, haben wir uns der von Simonini vor etwa 15 Jahren untersuchten Reaktion bedient, nämlich der Einwirkung des Jods auf Silbersalze der organischen Säuren, und sind dabei zur Überzeugung gekommen, daß diese Reaktion, die von Simonini bei den Verbindungen der Fettreihe angewandt wurde, auch bei Polymethylenverbindungen anwendbar ist.

Gut getrocknetes tetramethylencarbonsaures Silber wurde mit trockenem, gepulvertem Jod im Verhältnis von einem Molekül des ersten Salzes zu einem Atom Jod zusammengerieben und mit grob gepulvertem und geglühtem Glase gemischt. Die Reinheit und Trockenheit des tetramethylencarbonsauren Silbers wurde durch Bestimmung des Silbergehaltes kontrolliert, wobei sich folgendes Resultat ergab.

0.2084 g Silbersalz: 0.1089 g Ag.

$C_5H_7O_2Ag$. Ber. Ag 52.17. Gef. Ag 52.25.

Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserbade im Glaskolben, der an einen Kühler angesetzt war, erwärmt. Bei 90—95° trat eine heftige Reaktion ein, die nur kurze Zeit dauerte und unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure stattfand. Dann wurden die Reaktionsprodukte aus einem Bade von Woodscher Legierung bei vermindertem Drucke (40—60 mm) abdestilliert, wobei die Temperatur des Bades