

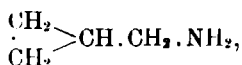
sich Wasser aus, und es bildet sich ein Sublimat von flachen, strahligen Prismen, die bei 116° schmelzen. Reines Bernsteinsäure-Anhydrid schmilzt bei 119°. Erwärmt man die bei 184° schmelzende Säure mit Phenylhydrazin, so tritt eine heftige Reaktion ein, und nach Hinzusetzen von Eisessig scheiden sich glänzende Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig den Schmp. 212° aufweisen, wie das Diphenylhydrazid der Bernsteinsäure. Alle diese Reaktionen beweisen, daß das Oxydationsprodukt des Alkohols aus $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ hauptsächlich aus Bernsteinsäure besteht (neben wenig Oxalsäure). Aus 1 g Alkohol wurden 0,52 g Bernsteinsäure erhalten. — Aus diesen Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auch beim Trimethylenring eine Ringerweiterung stattfindet.

Petrovskoje-Rasumovskoje. 20. Oktober.

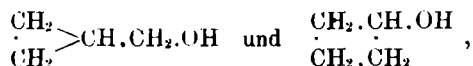
694. N. J. Demjanow und K. Fortunatow:
Über den Trimethylenalkohol und Trimethylenaldehyd.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Der Alkohol $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ wurde zuerst von Dalle und Henry erhalten; jedoch bewies N. Demjanow, daß der von Dalle durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amin,



erhaltene Alkohol keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von zwei Alkoholen:



war. Wir unternahmen also eine Darstellung des reinen Trimethylenylcarbinols auf anderem Wege: nämlich durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Trimethylen-carbonsäureester nach Bouveault und Blanc.

In vier Portionen wurden je 20,3 g reiner Trimethylcarbonsäureesters mit 60 g absolutem Äthylalkohol verdünnt, durch einen Tropftrichter in einen mit langem Kühler verbundenen Kolben zu 25 g Natrium (in Stückchen) hinzugefügt und auf dem Bade aus Wood-

scher Legierung im Verlauf von 7 Stunden zum schwachen Sieden erwärmt. Die Temperatur des Bades stieg nicht über 140°. Dann wurde allmählich Wasser durch einen Scheidetrichter zugegossen, so lange bis die starke Zersetzung aufhörte und vollständige Lösung eintrat.

Der Alkohol wurde durch Wasserdampf abdestilliert und aus den wäßrigen Destillaten in gewöhnlicher Weise (Sättigen mit Pottasche) abgeschieden, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und behufs Trennung vom Äthylalkohol der mehrmaligen fraktionierten Destillation mit großem Depblegmator unterworfen. Der von dem größten Teil des Äthylalkohols getrennte Alkohol wurde nach dem Trocknen mit Bariumoxyd wieder destilliert. Es wurden im ganzen 23.4 g Alkohol, Sdp. 122—124°, erhalten. Der reine Alkohol siedete bei 123.2—123.4° (bei 738 mm). Auf diese Weise wurde eine Ausbeute von 45 % der theoretischen erzielt.

0.1525 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.1591 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.1564 g H₂O.

C₄H₈O. Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 66.89, 66.38, » 11.59, 11.54.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Viktor Meyer verdrängten 0.0488 g Sbst. bei 19.7° und 745 mm 15.4 ccm Luft.

C₄H₈O. Ber. Mol.-Gew. 72. Gef. Mol.-Gew. 79.

d⁰ = 0.9154, d^{17.5} = 0.8995.

n_D¹⁵ = 1.4313. C₄H₈O. Ber. Mol.-Ref. 20.02. Gef. Mol.-Ref. 20.68.

Das Inkrement 0.66 entspricht der mittleren Größe des Inkrements für den Trimethylenring, das aus allen gemachten Beobachtungen entnommen wurde.

Aus dem Alkohol und Phenylisocyanat wurde in gewöhnlicher Weise das Phenylurethan dargestellt, welches nach dem Umkristallisieren aus warmem, verdünntem Alkohol gut ausgebildete, weiße, nadelförmige Krystalle bildete, die bei 100—104° (nicht scharf) schmolzen.

0.2080 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 746.6 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. N 7.33. Gef. N 7.60.

Um die Konstitution des Alkohols, die seiner Bildungsweise nach $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{ > CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ sein mußte, endgültig zu beweisen, haben wir ihn zum bisher nicht dargestellten Aldehyd der Trimethylen-carbonsäure oxydiert, welcher seinerseits in Trimethylen-carbonsäure übergeführt wurde.

Oxydation des Alkohols zum Aldehyd der Trimethylen-carbonsäure.

In eine schwach erwärmte Mischung von 105 g Wasser, 11 g Schwefelsäure und 6.3 g Chromsäure wurden 7.5 g Alkohol, in 20 ccm

Wasser gelöst, hinzugefügt und etwa zwei Stunden auf einem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Ebenso wurden noch 6.5 g Alkohol verarbeitet. Dann wurde der Aldehyd aus den Oxydationsprodukten abdestilliert, aus dem wäßrigen Destillat mit Pottasche ausgeschieden und mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt, die Lösung ausgeäthert und nach Zersetzen mit Soda der Destillation unterworfen. Der Aldehyd wurde aus dem Destillat wieder ausgeschieden, mit Natriumsulfat getrocknet und mit einem Dephlegmator mehrmals destilliert. Der reine Aldehyd siedete bei 98° (unkorr.) (734 mm).

$$d_4^{20} = 0.9473. \quad d_{17.6}^{17.6} = 0.9294.$$

$$n_D^{18.2} = 1.4286. \quad C_4H_6O. \quad \text{Ber. Mol.-Ref. 18.69.} \quad \text{Gef. Mol.-Ref. 19.35.}$$

$$\text{Inkrement} = 0.66.$$

Um die Konstitution des Aldehyds außer Zweifel zu stellen, haben wir ihn durch Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser in ein Silbersalz übergeführt, das aus heiß filtrierter Lösung in Prismen krystallisierte und dem der Trimethylen-carbonsäure sehr ähnlich war, was auch die Silberbestimmung bestätigte.

$$0.1327 \text{ g Sbst.: } 0.0739 \text{ g Ag.}$$

$$C_4H_2O_2Ag. \quad \text{Ber. Ag } 55.92. \quad \text{Gef. Ag } 55.69.$$

Der Aldehyd wurde in gewöhnlicher Weise ins Semicarbazon übergeführt und das letztere analysiert. Beim Vermischen des Aldehyds mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und essigsäurem Natrium tritt eine schwache Erwärmung ein, und etwa nach einer halben Stunde scheidet sich das Semicarbazon in Form von glänzenden, sternförmig gruppierten Prismen aus. Das Semicarbazon ist leicht löslich in Alkohol, etwas weniger leicht in Äther und wird am besten in reinem Zustande durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther zur Lösung in Alkohol erhalten, wobei es sich langsam in Blättchen ausscheidet. Schmp. 126°.

$$0.1631 \text{ g Sbst.: } 0.2859 \text{ g CO}_2, 0.1110 \text{ g H}_2\text{O.} \quad - 0.0839 \text{ g Sbst.: } 25.05 \text{ cem N (23^\circ, 740.9 mm).}$$

$$C_4H_5ON_3. \quad \text{Ber. C } 47.24, \text{ H } 7.09, \text{ N } 33.07.$$

$$\text{Gef. } \bullet 47.55, \bullet 7.46, \bullet 32.77.$$

Petrovskoje-Rasumovskoje, 20. Oktober 1907.