

soviel Quecksilber beschickt, daß die poröse Platte *A* verschlossen ist (wie es die Figur zeigt). Schließt man jetzt *C* und evakuiert auf der durch den Pfeil kenntlich gemachten Seite, so sperrt das Ventil *A* die linke, mit der Luft, einem Gasometer oder dergl. verbundene Seite ab. Will man den luftleer gemachten Apparat mit Gas füllen, so öffnet man den Hilfsbahn *C*: Das Quecksilber steigt infolge des links herrschenden Überdruckes im rechten Schenkel des U-Rohres bis zur porösen Platte *B*, gibt dadurch die Platte *A* frei und gestattet dem Gase den Durchgang. Hahn *C* wird dabei geschlossen. Hat sich der Gasdruck auf beiden Seiten des Ventiles *A* ausgeglichen, so stellt sich beim Öffnen von *C* das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder gleich hoch ein, Ventil *A* ist also von neuem geschlossen. Das Spiel läßt sich beliebig oft wiederholen. Vakuum und Gas kommen dabei mit dem Fette des Hahnes *C* nicht in Berührung; ein Undichtwerden des letzteren ist ausgeschlossen, weil er immer von Quecksilber umgeben ist. Die ganze Anordnung ist natürlich, da ein vorzeitiges Schließen des Ventiles *A* nicht möglich ist, nur dann verwendbar, wenn der rechts angeschlossene evakuierte Raum bis zu dem links herrschenden Drucke mit Gas gefüllt werden soll. Bei den meisten Versuchen ist diese Voraussetzung erfüllt.

Ventile mit porösen Platten lassen sich noch zu vielen Zwecken, bei der Konstruktion von Luftpumpen, Rückschlagventilen für Wasserstrahlpumpen u. a., verwenden, worauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll. Ein sehr einfaches poröses Ventil von der Form Fig. 2 I kann sich übrigens jeder schnell selbst herstellen, indem er auf das ebene Ende eines Glasrohres ein Scheibchen hartes Filtrierpapier (z. B. Nr. 602 von Schleicher und Schüll) klebt. Auch dies Ventil ist für Quecksilber bei einem Überdruck von einer Atmosphäre dicht, für Luft aber etwa ebenso durchlässig wie die Tonplättchen.

721. N. J. Demjanow: Cyclobutylcarbinol und seine Isomerisation zu Pentamethylenderivaten.

(Eingegangen am 28. November 1907.)

Cyclobutylcarbinol, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, wurde in geringer Menge

zum ersten Mal von Perkin¹⁾ durch Reduktion des Chloranhydrids der Tetramethylencarbonsäure mit Natrium in feuchtem Äther darge-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 329 [1901].

stellt, aber nicht weiter untersucht. Derselbe Körper wurde später von mir neben Cyclopentanol aus Tetramethylen-methylamin erhalten¹⁾. Man kann diesen Alkohol sehr bequem durch Reduktion des Tetramethylencarbonsäureäthylesters mit Natrium und Alkohol nach der Methode von Bouveault und Blanc darstellen, wobei man Ausbeuten bis 45—50% der theoretischen bekommt, wenn unter den von mir bei Trimethylencarbinol angegebenen Bedingungen gearbeitet wird²⁾. Das auf diese Weise dargestellte Cyclobutylcarbinol ist eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit, die unter 750 mm Druck bei 142—142.5° siedet.

$$d_{10}^{10} = 0.9199, \quad d_{20}^{20} = 0.9129, \quad n_D^{19} = 1.4449.$$

Gef. Mol.-Ref. 25.06. Ber. Mol.-Ref. 24.53. Increment 0.53.

Beim Erwärmen mit konzentrierter (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure verwandelt er sich in das Bromid, welches in gewöhnlicher Weise abgeschieden und getrocknet wird. In reinem Zustande siedet es bei 137—139°; es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Stehen bräunliche Färbung annimmt.

0.2657 g Sbst.: 0.4533 g AgBr.

C₅H₉Br. Ber. Br 53.68. Gef. Br 53.50.

d_{19}^{19} 1.400, n_D^{19} = 1.4875. Ber. Mol.-Ref. 30.88. Gef. 30.97.

Das Bromid wurde mit Zinkpalladium und Bromwasserstoffsäure nach N. D. Zelinsky reduziert³⁾. Es bildete sich dabei ein Kohlenwasserstoff, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und Schütteln mit Chamäleonlösung getrocknet und destilliert wurde. Der Kohlenwasserstoff siedete bei 49.5—50°.

0.0930 g Sbst.: 0.2919 g CO₂, 0.1193 g H₂O.

C₅H₁₀. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.59, » 14.19.

Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs stimmen sehr gut mit denjenigen des Cyclopentans überein und weichen beträchtlich von denjenigen des Methylcyclobutans ab (obschon das letztere sehr wenig erforscht ist), was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Der von mir erhaltene

Kohlenwasserstoff:	Cyclopentan:	Methylcyclobutan:
Sdp. 49.5°	50.2—50.8°	39—42°
d = 0.7525, $d_{20.5}^{20.5} = 0.7513$	$d_4^{20.5} = 0.7506$	—
$n_D = 1.4072, 1.4087$	$n_D^{20.5} = 1.4037, 1.4041$	—
Mol.-Ref. 22.95, 22.98	22.79	(Ber. 23.01).

¹⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 26 [1903].

²⁾ Diese Berichte **40**, 4397 [1907]. ³⁾ Diese Berichte **31**, 3204 [1898].

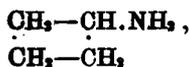
Wir haben also den einfachsten Fall der Isomerisation des Tetramethylenringes in den Pentamethylenring vor uns, die bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf den Alkohol $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2.\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ eingetreten ist und wahrscheinlich über den bicyclischen Kohlenwasserstoff vor sich geht. Dieser Übergang zu den Pentamethylenverbindungen ist einerseits analog der von mir, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das entsprechende Amin¹⁾ beobachteten Ring-erweiterung, andererseits ist er auch sicher mit den Isomerisationsprozessen verwandt, welche N. M. Kishner²⁾ bei den komplizierteren Tetramethylen-derivaten beobachtet hat. Bei der Reduktion des durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Cyclobutyldimethylcarbinol dargestellten Bromids mit dem Kupferzinkpaar erhielt er einen Kohlenwasserstoff, dem er die Strukturformel des 1.1-Dimethylcyclopentans (als wahrscheinlich) zuschreibt. Andererseits hat er durch Erwärmen des Cyclobutylcarbinols mit Jodwasserstoffsäure 1.3-Dimethylcyclopentan erhalten. Aus allen diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß die Isomerisation der Tetramethylen-derivate zu solchen des Pentamethylens eine sehr allgemeine Erscheinung ist. Die Untersuchung der Umwandlungen und Derivate des Cyclobutylcarbinols wird fortgesetzt.

Petrovskoje-Rasumovskoje, 22. November 1907.

722. N. J. Demjanow: Die Umwandlung des Tetramethylenringes in den Trimethylenring.

(Eingegangen am 28. November 1907.)

Nachdem ich das Verhalten der cyclischen Amine, mit der Seitenkette $\text{CH}_2.\text{NH}_2$, zu salpetriger Säure studiert hatte, wandte ich mich zur Untersuchung der Amine mit der Gruppe NH_2 im Ringe unter denselben Bedingungen. Von diesen letzteren wurde Cyclopropylamin vor kurzem von N. M. Kishner³⁾ untersucht. Dieser Forscher zeigte, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclopropylamin eine Aufspaltung des Ringes stattfindet und Allylalkohol sich bildet. Man konnte bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclobutylamin,



¹⁾ Chem. Zentralbl. 1903, I 823.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II 761.

³⁾ N. Kishner, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 304; Chem. Zentralbl. 1905, I 1703.