

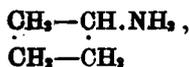
Wir haben also den einfachsten Fall der Isomerisation des Tetramethylenringes in den Pentamethylenring vor uns, die bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf den Alkohol  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2.\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$  eingetreten ist und 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 Amin<sup>1)</sup> beobachteten Ring-erweiterung, andererseits ist er auch sicher mit den Isomerisationsprozessen verwandt, welche N. M. Kishner<sup>2)</sup> bei den komplizierteren Tetramethylenderivaten 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  $\text{NH}_2$  im Ringe unter denselben Bedingungen. Von diesen letzteren wurde Cyclopropylamin vor kurzem von N. M. Kishner<sup>3)</sup> 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,



<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1903, I 823.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1905, II 761.

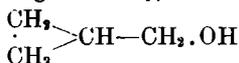
<sup>3)</sup> N. Kishner, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 304; Chem. Zentralbl. 1905, I 1703.

ebenfalls eine Isomerisationserscheinung erwarten. Zwar wurde diese

Reaktion mit dem Amin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH.NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  schon vor mehreren Jahren

von W. Perkin<sup>1)</sup> ausgeführt, welcher auf diese Weise einen Alkohol von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  erhielt, dem er eine Strukturformel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH.OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  zuschrieb, ohne indessen andere Gründe zugunsten

dieser Strukturformel anzuführen, als die Entstehungsweise und die Bildung des Bromids  $\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$  aus dem Alkohol. Zieht man aber in Erwägung, daß die Entstehungsweise bei Reaktionen, die sehr oft mit tiefgreifender Isomerisation verbunden sind, keine sichere Basis zur Begründung der Strukturformel des Alkohols gibt, und daß andererseits von mir gezeigt wurde<sup>2)</sup>, daß auch der Alkohol



bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure dasselbe Bromid bildet, mußte die Frage über die Konstitution des Alkohols aus dem Amin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH.NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  einer neuen Untersuchung unterzogen werden. Die

Resultate der Untersuchung lassen sich dahin zusammenfassen, daß der Tetramethylenring sich zum Trimethylenring isomerisieren läßt, wo-

bei wahrscheinlich ein bicyclischer Kohlenwasserstoff  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \quad / \quad | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$  als

eine Übergangsstufe angenommen werden kann.

Der Alkohol wurde durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf das chlorwasserstoffsäure Salz desamins  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH.NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$

dargestellt; er siedete bei 123—124°. Sein Phenylurethan ließ sich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in Nadeln gewinnen. Die verschiedenen Portionen des Phenylurethans schmolzen 1. bei 112°, 2. gegen 100°, 3. bei 85°. Die Oxydation des Alkohols mit Chromsäure und Schwefelsäure in wäßriger Lösung wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, die schon von mir in meiner Abhandlung »Über Trimethylenalkohol usw.«<sup>3)</sup> angegeben wurden. Auch bei der Reinigung und Trennung der Semicarbazone, die aus dem Oxydationsprodukte dargestellt wurden, verfuhr ich wie früher<sup>4)</sup>. Dabei hat sich herausgestellt, daß das Oxydationsprodukt die Aldehyd-

<sup>1)</sup> Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **65**, 950 [1894].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 1901 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 4398 [1907].

<sup>4)</sup> ibid. 4396.

reaktionen in deutlichster Weise aufweist, und daß das daraus dargestellte Semicarbazon keine einheitliche Substanz ist. Es läßt sich durch Behandeln mit Äther in zwei Substanzen zerlegen: nämlich das in Äther sehr schwer lösliche, bei 202° schmelzende Semicarbazon des Cyclobutanons und ein bei 126—127° schmelzendes Semicarbazon, welches gleiches Aussehen und Eigenschaften wie das Semicarbazon des Trimethylen-aldehyds besitzt.

0.0762 g Sbst. (Schmp. 126—127°): 22 ccm N (20°, 753 mm).

$C_5H_9ON_3$ . Ber. N 33.07. Gef. N 33.09.

Verdünnte Säuren zerlegen dieses letztere Semicarbazon unter Bildung des Aldehyds. Durch diese Versuche ist bewiesen, daß das

Oxydationsprodukt des aus dem Amin  $\begin{array}{c} CH_2-CH.NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  erhaltenen

Alkohols eine Mischung von Ketotetramethylen und Trimethylenaldehyd ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Petrovskoje-Rasumovskoje, 22. November 1907.

## 723. Heinrich Biltz und Ludwig Gonder: Über das Niob-sulfid.

[Erste Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1907.)

Durch H. Rose, den Entdecker und unermüdlichen Erforscher des Niobs, ist in eingehenden Untersuchungen festgestellt worden, daß Niob sich mit Schwefel zu verbinden im Stande ist; aber eine reine Verbindung ist weder von ihm noch von anderen erhalten worden. Eine kritische Betrachtung des vorliegenden Materials zeigt das.

Niob wurde bekanntlich von H. Rose<sup>1)</sup> im Jahre 1844 in bayrischen Mineralien entdeckt. Zwei Jahre später teilte er<sup>2)</sup> mit, daß die sowohl aus dem gelben Chloride (im wesentlichen unserem  $NbCl_5$ ) gewonnene Säure (»Pelopsäure«), als auch die aus dem weißen Chloride (unserem Nioboxychloride  $NbOCl_3$ ) gewonnene Säure (»Niobsäure«), von denen namentlich die letztere in Folge der höheren Sublimationstemperatur des Nioboxychlorids dem Tantalchloride gegenüber recht rein gewesen sein dürfte, und ebenso die Chloride selbst sich beide bei hoher Temperatur mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser und einem schwarzen Sulfide umsetzen. Nach zwölf Jahren kam er

<sup>1)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. 63, 317 [1844]

<sup>2)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. 69, 115 [1846].