

darüber zu leiten. Nach meiner Erfahrung ist es aber gar nicht so leicht, selbst mit starkem Ozon, Terpentinöl zur Entzündung zu bringen.

Folgendermaßen gelingt es indessen sicher, dies Experiment zu realisieren, vorausgesetzt, daß man ein mindestens ca. 9% Ozon enthaltendes Gasmisch besitzt.

Man füllt einen hohen und breiten Zylinder durch Luftverdrängung mit Ozon aus dem Ozonisorator und gießt Terpentinöl auf einen langen Fließpapierstreifen, trocknet darauf mit Fließpapier den Überschuß des Öls gut ab und führt den getränkten Papierstreifen schnell in den Zylinder hinein. Nach wenigen Sekunden entzündet sich das Terpentinöl mit dunkelrot leuchtender Flamme unter starker Rußbildung, ganz ähnlich wie bei dem analogen Versuch mit Chlor.

## 12. N. J. Demjanow und M. Dojarenko: Über einige Umwandlungen des Cyclobutanols.

[Aus dem Gebiete der Isomerisationserscheinungen der einfachen cyclischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1907.)

Das Cyclobutanol wurde durch die Einwirkung von Jod auf tetramethylencarbonsaures Silber dargestellt<sup>1)</sup>. Von den chemischen Umwandlungen des Cyclobutanols haben wir bis jetzt seine Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure und sein Verhalten zu starker Bromwasserstoffsäure untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, daß unter diesen Bedingungen der Tetramethylenring sich isomerisiert.

Die Oxydation des Cyclobutanols mit Chromsäure wurde wie früher ausgeführt<sup>2)</sup>. Das flüchtige Oxydationsprodukt erwies sich als eine Mischung von Trimethylenaldehyd und Cyclobutanon. Daraus wurden zwei Semicarbazone dargestellt; das Semicarbazon des Aldehyds war in vorherrschender Menge vorhanden und wurde in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 127—128° schmolzen. Das Semicarbazon des Cyclobutanons schmolz bei 201°. Aus dem bei 127° schmelzenden Semicarbazon wurde der Aldehyd durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden, abdestilliert und in das Silbersalz der zugehörigen Säure übergeführt (mit Ag<sub>2</sub>O).

I. 0.1107 g Sbst.: 0.0618 g Ag. II. 0.1077 g Sbst.: 0.0601 g Ag.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 55.96. Gef. Ag 55.83, 55.80.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2594 [1907]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4395 [1907].

Erwägt man diese leichte Umwandlung des Cyclobutanols unter den Oxydationsbedingungen, so kommt man zu dem Schluß, daß die von mir früher<sup>1)</sup> beschriebene Umwandlung der Tetramethylenverbindung in diejenige des Trimethylens auch möglicherweise hauptsächlich bei der Oxydation stattgefunden hat, und nicht nur bei der Einwirkung salpetriger Säure auf das Amin

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH.NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$$

Inwiefern solche Isomerisationen bei der Einwirkung von Säuren auf andere cyclische Alkohole, die eine Hydroxylgruppe im Ringe enthalten, sich verallgemeinern lassen, muß durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

#### Das Verhalten des Cyclobutanols zu Bromwasserstoffsäure.

Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf den aus dem Amin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH.NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  dargestellten Alkohol  $\text{C}_4\text{H}_7.\text{OH}$  wurde schon vor längerer Zeit von W. Perkin untersucht<sup>2)</sup>. Dieser Forscher fand, daß

beim Erwärmen des Alkohols mit starker wäßriger Bromwasserstoffsäure sich zwei Bromide bildeten: das Monobromid von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$ , dem er die Strukturformel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHBr} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  zuschrieb, und das Dibromid  $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$ . Wir haben aber gefunden, daß man fast ausschließlich das erste Bromid erhalten kann, wenn unter folgenden Bedingungen gearbeitet wird. Läßt man die bei 0° gesättigte wäßrige Bromwasserstoffsäure (etwa 3 Vol. Säure auf 1 Vol. Alkohol) nur kurze Zeit (20 Minuten) und bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur auf den Alkohol einwirken, so erhält man das Bromid  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$  mit sehr guter Ausbeute. Das in gewöhnlicher Weise abgeschiedene und getrocknete Produkt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei wir folgende Portionen erhielten (aus 10 g Alkohol):

1. bis 105° . . .	sehr wenig	3. 109—115° . . . .	1.64 g
2. 105—109° . . .	13.02 g	4. Üb. 115° . . . .	0.94 »

Bei abermaliger Destillation erhält man das Bromid in reinem Zustande. Das Bromid ist eine wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die bei 105—106° siedet und beim Stehen unter Einwirkung des Lichtes allmählich bräunliche Färbung annimmt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4393 [1907].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 65, 950 [1894].

I. 0.3522 g Sbst.: 0.4902 g AgBr. — II. 0.2791 g Sbst.: 0.3890 g AgBr.  
 $C_4H_7Br$ . Ber. Br 59.26. Gef. Br 59.20, 59.29.

$d_{15}^{15} = 1.4155$ ,  $d_{18.5}^{18.5} = 1.410$ ,  $d_{20}^{20} = 1.407$ ,  $d_{23}^{23} = 1.406$ ,  $n_D^{19} = 1.476$ ;  
 Mol.-Ref. Ber. 26.28. Gef. 27.00; Inkr. 0.72.

Wir haben auch unter denselben Bedingungen aus dem Alkohol  
 $\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot OH$  <sup>1)</sup> das Bromid  $C_4H_7Br$  erhalten, dessen Eigen-  
 schaften wir hier behufs des Vergleichs angeben:

Sdp. 105—106,  $d_{15}^{15} = 1.403$ ,  $d_{18.5}^{18.5} = 1.3986$ ,  $d_{23}^{23} = 1.393$ ,  $n_D^{19.5} = 1.475$ .  
 Mol.-Ref. 27.17.

Die physikalischen Eigenschaften, besonders die Molekular-  
 refraktion, sowie sein Verhalten zum Brom wiesen auf die cyclische

Struktur des aus dem Alkohol  $\begin{array}{l} CH_2-CH.OH \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  erhaltenen Bromids hin.

Da aber, wie aus den oben angeführten Tatsachen zu ersehen ist, der  
 Tetramethylenring in den Trimethylenring übergehen kann, so war  
 auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das von uns aus dem  
 $\begin{array}{l} CH_2-CH.OH \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  dargestellte Bromid ein Trimethylderivat enthielt. Die

Konstitution des Bromids mußte deshalb durch besondere Versuche  
 festgestellt werden. Um die Frage über die Konstitution des Bromids  
 zu beantworten, führten wir es in eine Magnesiumverbindung und  
 diese letztere mittels Kohlensäure in eine Säure von der Zusammen-  
 setzung  $C_5H_8O_2$  über. Auf diese Weise erhielten wir, mit geringer  
 Ausbeute, eine Säure, die behufs Reinigung in das Calciumsalz  
 übergeführt wurde. Das Calciumsalz krystallisierte beim Stehen der  
 wäßrigen Lösung in glänzenden Blättchen, mit zwei Molekülen  
 Wasser aus.

0.3812 g Sbst. gaben beim Trocknen bei 100—110° 0.0380 g  $H_2O$ . —  
 0.3432 g Sbst. (wasserfrei): 0.0811 g  $CaO$ .

$(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.89. Gef.  $H_2O$  9.97.

$(C_5H_7O_2)_2Ca$ . »  $Ca$  16.80. »  $Ca$  16.88.

Das Silbersalz ist krystallinisch und löst sich leicht in heissem,  
 weniger leicht in kaltem Wasser.

0.1213 g Sbst.: 0.0831 g Ag.

$C_5H_7O_2$  Ag. Ber. Ag 52.17. Gef. Ag 52.02.

Da das Calciumsalz der Tetramethylen-carbonsäure in glänzenden  
 Nadeln mit  $5H_2O$  krystallisiert, so kann unsere Säure keine Tetra-  
 methylen-carbonsäure sein, und da sie auch von anderen Säuren der-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4397 [1907].

selben Zusammensetzung verschieden zu sein scheint<sup>1)</sup>, so ist sie wahrscheinlich die noch unbekannte Trimethylen-essigsäure von der Strukturformel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 13. J. König: Zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in derselben.

(Eingegangen am 17. Dezember 1907.)

In diesen Berichten beschäftigen sich Matthes und Streitberger<sup>2)</sup> in einer Abhandlung »Über die Zusammensetzung der Kakao-rohfaser« mit dem von mir zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in Nahrungs- und Futtermitteln vorgeschlagenen Verfahren<sup>3)</sup> und gelangen dabei zu einem abschließenden Schlußergebnis. In der Abhandlung heißt es u. a.:

»Gegen die Methode zur Bestimmung der Rohfaser nach König, welche er selbst wiederholt modifiziert hat, sind von Filsinger, Beck, Welmans, Matthes und Müller, sowie Kzrizan wohlbegründete Einwände erhoben und verschiedene Verbesserungen des Verfahrens vorgeschlagen worden. Es muß daher bedenklich erscheinen, auf dem Königschen Originalverfahren eine Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Rohfaser aufzubauen.«

Hierzu ist Folgendes zu bemerken:

1. Das Prinzip der von mir vorgeschlagenen Verfahren ist niemals von mir modifiziert worden; eigene und nebensächliche Abänderungen können aber auch einem Verfahren an sich nicht zum Vorwurf gereichen.

2. Filsinger<sup>4)</sup> hat das Weender-Verfahren, wie er sagt, aufgegeben und das meinige versucht; als einzige Änderung gibt er — und zwar bloß für Kakao-Rohfaser — an, daß er nicht durch einen Gooch-schen Tiegel mit Asbestlage, sondern durch ein Papierfilter filtriere, und viel mehr Alkohol und Äther zum Auswaschen anwende. Dann sagt er aber wörtlich:

»Hat die neue Königsche Methode erst die gebührende allgemeine Berücksichtigung gefunden, so werden vor allen Dingen die von verschiedenen Analytikern ermittelten Werte vergleichbar sein, was bis heute noch keineswegs der Fall ist.«

3. C. Beck<sup>5)</sup> macht zu dem Verfahren überhaupt keine Änderungsvorschläge, rühmt vielmehr an demselben, daß es eine Rohfaser

<sup>1)</sup> Siehe Marburg: Ein Beitrag zur Konstitution der Vinaconsäure. Ann. d. Chem. **294**, 133.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4195 [1907]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3564 [1906].

<sup>4)</sup> Ztschr. für öffentl. Chem. **6**, 223 [1900].

<sup>5)</sup> Ztschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel **3**, 158 [1900].