

## Über Trimethylenglycol und Trimethylenbasen.

Von **Gustav Niederist.**

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. December 1882.)

### Darstellung von Trimethylenbromid.

Das Trimethylenbromid wurde in der von Erlenmeyer<sup>1</sup> angegebenen Weise durch Sättigung von Bromallyl mit Bromwasserstoffsäure bei circa  $-24^{\circ}$  und nachheriges Erwärmen auf  $40^{\circ}$  dargestellt. Die Hauptmenge des erhaltenen Productes ging bei der Destillation bei  $162-167^{\circ}$  über.

0·3549 Grm. Substanz gaben 0·66475 Grm. Bromsilber;  
in 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6Br_2$
Br . . . . .	79·70	79·21

Durch wiederholte fractionirte Destillation erhielt ich das Bromtr als fast farblose, bei  $161-163^{\circ}$  (uncorrig.) siedende Flüssigkeit, die zu den folgenden Versuchen verwendet wurde.

### Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid.

Trimethylenbromid wird durch Erhitzen mit viel Wasser schneller und glatter zersetzt, als gewöhnliches Propylenbromid. Während dieses — wie ich vor längerer Zeit gezeigt habe<sup>2</sup> — hiebei in Propylenglycol und Aceton übergeführt wird, bildet sich bei gleicher Behandlung aus dem Trimethylenbromid nahezu die theoretisch zu erwartende Menge an Trimethylenglycol, ohne dass nennenswerthe Mengen anderer Producte auftreten würden.

<sup>1</sup> Ann. Chem. 197, 2; 169.

<sup>2</sup> Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch. Bd. 78. (Juli 1878).

Bei der Ausführung des Versuches wurden 99·3 Grm. Trimethylenbromid mit 3·5 Liter Wasser am Rückflusskühler gekocht. Schon nach 18 Stunden hatte sich alles Öl gelöst. Die Bestimmung der Menge der gebildeten Bromwasserstoffsäure durch Titriren mit Kalilauge zeigte, dass die Reaction vollständig zu Ende geführt war. Die Lösung enthielt 79·55 Grm. BrH, während 99·3 Grm.  $C_3H_6Br_2$  bei völliger Zersetzung 79·64 Grm. BrH liefern sollten. Während des Erhitzens war der Rückflusskühler mit einem Kugelapparate, der Wasser enthielt, verbunden, um so leicht flüchtige Producte zurückhalten zu können. Das Wasser des Kugelapparates wurde mit dem Kolbeninhalte vereinigt, die saure Flüssigkeit mit Kali neutralisirt und destillirt. Aus den ersten Destillaten konnte mit Potasche eine geringe Menge — etwa 0·5 C. C. — einer leicht flüchtigen Flüssigkeit abgeschieden werden, die aldehydartigen Geruch zeigte, ammoniakalische Silberlösung leicht reducirte, mit Natriumbisulfit dagegen keine feste Verbindung gab; wahrscheinlich verdankt dieselbe ihr Entstehen einer Spur von Verunreinigung des verarbeiteten Bromürs. Die Destillationsrückstände wurden schliesslich am Wasserbade eingedampft, bis sich reichlich Bromkalium abzuscheiden begann. Nach dem Erkalten wurde mit absolutem Alkohol extrahirt, das alkoholische Filtrat am Wasserbade eingengt, in ein Kupferkölbchen gebracht und im Ölbad erhitzt. Es gingen reichliche Mengen einer dicklichen, süss schmeckenden Flüssigkeit über; die ersten Tropfen zeigten schwachen Acroleingeruch, das weitere Destillat war geruchlos. Die dicke Flüssigkeit, nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure der Destillation unterworfen, erwies sich als fast reines Trimethylenglycol. Bei wiederholter Destillation siedete die Hauptmenge bei 214·5—215·5° (corrig. für den herausragenden Quecksilberfaden.)

Alle Eigenschaften stimmten mit denen des von Geromont<sup>1</sup> und Reboul<sup>2</sup> durch Verseifen des Normalpropylendiacetates erhaltenen Trimethylenglycols überein. Die Menge des so

---

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm. 158, 369.

<sup>2</sup> Jahresb. 1874, 27, 336, Compt. rend. 79, 169.

gewonnenen Glycols betrug 33·5 Grm. oder 89·6% der theoretischen.

0·2395 Grm. Substanz gaben 0·4120 Grm. Kohlensäure und 0·2244 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_8O_2$
C.....	46·92	47·37
H.....	10·41	10·53

Kühlt man das Trimethylenglycol auf etwa  $-30^\circ$  C. ab, so wird es dickflüssiger; bringt man es in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther, so wird es zunächst sehr dickflüssig; bald aber erscheinen warzenförmige Gruppen von Krystallnadeln und endlich erstarrt das Glycol zu einer seideglänzenden Krystallmasse. Aus der Kältemischung genommen, zerfliessen die Krystalle alsbald wieder.

#### Trimethylenbromid und Ammoniak.

Trimethylenbromid verhält sich gegen Ammoniak wesentlich anders, als das gewöhnliche Propylenbromid. Während man dieses mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen kann, ohne eine merkliche Einwirkung zu beobachten, wirken Trimethylenbromid und Ammoniak unter gleichen Bedingungen schon nach wenigen Stunden energisch auf einander ein und während gewöhnliches Propylenbromid, wie Hofmann<sup>1</sup> gezeigt hat, beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak und nachheriger Destillation mit Kalihydrat neben einigen höher zusammengesetzten Aminen hauptsächlich das bei  $116-120^\circ$  siedende Propylendiamin liefert, erhält man aus dem normalen Propylenbromid bei analoger Behandlung keinerlei flüchtige Base.

Es wurden 336 Grm. reines Trimethylenbromid in dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols gelöst, die Lösung in 5 Röhren vertheilt und bei  $0^\circ$  mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Die zugeschmolzenen Röhren blieben bei gewöhnlicher

<sup>1</sup> Berl. Ber. 6, 308.

Temperatur stehen.<sup>1</sup> Schon nach 4–5 Stunden hatten sich einzelne Krystallbüschel ausgeschieden, deren Menge mit jedem Tage zunahm, bis nach 7–8 Tagen die ganze Flüssigkeit von einer weissen, krystallinischen Masse durchsetzt war. Dabei hatte das Volumen des Röhreninhaltes beträchtlich abgenommen; die Röhrenwandungen waren mit einer weissen, amorphen, durchscheinenden Haut belegt. Der Inhalt aller Röhren wurde vereinigt, die Lösung von den ausgeschiedenen festen Körpern durch Filtration getrennt und letztere mit Alkohol gewaschen.

Als nun das Filtrat am Wasserbade erwärmt wurde, um mit dem Alkohol das überschüssige Ammoniak und etwa unverändert gebliebenes Bromür zu entfernen, begann sich der Kolbeninhalt, nachdem etwa der dritte Theil abdestillirt war, zu trüben und bald bedeckten sich die Wände des Kolbens mit reichlichen Massen eines gelblichen, voluminösen, gallertartigen Körpers, der, nachdem aller Alkohol überdestillirt war, mit heissem Wasser, in dem er sich ganz unlöslich zeigte, gewaschen wurde. Hierbei nahm sein Volumen unter eigenthümlichem Knistern beträchtlich zu.

Dieselbe Substanz erhält man auch, wenn man das ammoniakalische Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt.

Die in den Röhren ausgeschiedene Salzmasse bestand hauptsächlich aus Bromammonium. Sie wurde mit kaltem Wasser behandelt, worin sich der grösste Theil löste; nur jene amorphe Substanz, die die Wände der Röhren bedeckt hatte, blieb als weisse, gallertartige Kieselsäure ähnliche Masse ungelöst zurück. Sie erwies sich im Laufe der Untersuchung als mit dem bei der Destillation des flüssigen Röhreninhaltes gebildeten unlöslichen Körper identisch.

Die davon abfiltrirte wässrige Lösung wurde in zwei Hälften getheilt. Zur einen Hälfte fügte ich starke Kalilauge; es

---

<sup>1</sup> Es ist nicht rätlich, grössere Mengen der mit Ammoniak gesättigten Lösung in ein Gefäss einzuschliessen. Eine dickwandige Flasche, die mit 350 Grm. Trimethylenbromid, Alkohol und Ammoniak zur Hälfte gefüllt und dann zugeschmolzen worden war, liess ich Abends ruhig am Arbeitstische stehen; am nächsten Morgen fand ich die Flasche und Alles, was in ihrer Nähe gestanden war, zertrümmert.

fielen weisse Flocken heraus, die sich beim Erwärmen an der Oberfläche der Flüssigkeit als zähes, klebriges Öl vereinigten, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. In der bei der darauffolgenden Destillation vorgelegten Salzsäure konnte nur Chlorammonium nachgewiesen werden. Das mit Kali abgeschiedene Öl erstarrte beim Erkalten zu einer leimartigen Masse, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther war. Beim Erhitzen zersetzte sie sich unter Entwicklung äusserst widerlich riechender Dämpfe. Aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung dieser Substanz fielte Chlorzink, Chlorquecksilber oder Chloreadmium weisse Tröpfchen, die sich zu einem farblosen, schweren Öle vereinigten und aus der von diesem getrennten Flüssigkeit erhielt man auf Zusatz von Goldchlorid einen gelben, flockigen, amorphen Niederschlag.

Die zweite Hälfte der vom unlöslichen Körper getrennten Lösung wurde direct mit Bromwasserstoffsäure und überschüssigem Bromcadmium versetzt; ich erhielt so das Cadmiumbromiddoppelsalz als schweres, fast farbloses Öl und aus der überstehenden Flüssigkeit, nach dem Zerlegen des im Überschusse vorhandenen Bromcadmiums durch Schwefelwasserstoff oder durch directen Zusatz von Goldbromid ein Goldbromiddoppelsalz als ziegelrothen flockigen Niederschlag. Zur Entscheidung, ob das Golddoppelsalz eine einheitliche Verbindung sei, wurde fractionirt gefällt.

Von den vier Fractionen hatte die erste und letzte gleichen Goldgehalt.

I. Fraction.

0·1729 Grm. Substanz gaben 0·0592 Grm. Gold.

IV. Fraction.

0·0602 Grm. Substanz gaben 0·0207 Grm. Gold.

In 100 Theilen

	I. Fraction	II. Fraction
Au.....	34·24	34·38

Erwärmte man die in gleicher Weise mit Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak beschickten Röhren durch 10 Stunden auf 100°, so verlief die Reaction quantitativ etwas

anders. Die Wände der Röhren waren wieder mit einer dichten Schicht der unlöslichen, amorphen Substanz überzogen, die reichlicher ausgeschiedene Salzmasse dagegen war von einer dicken, klebrigen Flüssigkeit durchtränkt, welche durch Absaugen davon getrennt wurde und sich in kaltem Alkohol nicht, in heissem Alkohol nur sehr schwer löste. Die Salzmasse wurde auf dem Filter mit heissem Alkohol gewaschen; sie enthielt wieder neben viel Bromammonium den in Wasser unlöslichen, den durch Bromcadmium und den durch Goldbromid fällbaren Körper. Das Filtrat wurde mit der abgesaugten dicken Flüssigkeit vereinigt und destillirt. Mit dem Alkohol ging das überschüssige Ammoniak über; als Rückstand blieb eine amorphe, gelbliche Masse, die sich aber in Wasser vollständig löste und in reichlicher Menge jene durch Bromcadmium — und jene durch Goldbromid fällbare Substanz enthielt. Auch hier schied sich auf Zusatz von starker Kalilauge wieder jene flockige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Masse ab, die nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die gelatinartige Substanz stellte der Reinigung und Trennung solche Schwierigkeiten entgegen, dass ich mich mit der Untersuchung des daraus zu erhaltenden Cadmium und Golddoppelsalzes begnügen musste.

Man erhält also, wenn Trimethylenbromid und alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, eine Salzmasse, die neben viel Bromammonium einen amorphen, in Wasser unlöslichen Körper und die in Alkohol sehr schwer löslichen, in Wasser leicht löslichen Bromhydrate nichtflüchtiger Basen enthält. Von diesen gibt das eine mit Bromcadmium, das andere mit Goldbromid ein schwerlösliches Doppelsalz, während durch starke Kalilauge daraus das Gemenge der freien Basen abgeschieden wird. Aus der von der Salzmasse abfiltrirten alkoholischen Lösung erhält man beim Eindampfen reichliche Mengen eines mit der in den Röhren ausgeschiedenen, amorphen, unlöslichen Substanz identischen Körpers. Beim Erhitzen der Röhren bleibt die Bildung dieses unlöslichen Körpers auf die in den Röhren sich ausscheidende Menge beschränkt. Dagegen ist das entstandene Bromammonium von einer dicken, in Alkohol sehr schwer löslichen Flüssigkeit durchtränkt welche das Gemenge

des durch Bromcadmium und des durch Goldbromid fällbaren Bromhydrates in reichlicher Menge enthält.

#### Untersuchung des unlöslichen Körpers.

Sowohl der in den Röhren, als auch der bei der Destillation der alkoholischen Lösung entstandene unlösliche Körper stellt nach dem Waschen mit heissem Wasser eine sehr voluminöse Gallerte dar, die sich als in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich erweist. Er verändert beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, ja selbst mit concentrirter Schwefelsäure sein Aussehen nicht. Der vollständigen Reinigung stellen sich grosse Schwierigkeiten entgegen. Es wurde so lange mit heissem Wasser unter Decantation (30—40 Male) gewaschen, bis im Waschwasser durch Silbernitrat keine Fällung mehr entstand. Der so gereinigte Körper ist bromhältig; er erinnert in allen seinen Eigenschaften an jene „sonderbaren Substanzen“, welche entstehen, wenn Bromäthylen mit alkoholischem Ammoniak gemischt längere Zeit stehen bleibt und die von Hofmann<sup>1</sup> als „Verbindungen eines und desselben Äthylenderivates des Ammoniak — des Tetraäthylentriamins — mit mehr oder weniger Bromwasserstoffsäure“ erkannt wurden. Die Analyse zeigt jedoch, dass hier keineswegs eine analog constituirte Verbindung vorliegt.

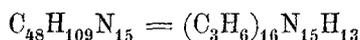
Durch Kochen mit starker Kalilauge und oft wiederholtes Waschen mit heissem Wasser erhält man daraus ein völlig bromfreies Product; dasselbe ist ebenso unlöslich, wie der bromhältige Körper. Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure schrumpft es, wie dieser, sehr stark zusammen. Im trockenen Zustande stellt der bromhältige Körper eine weisse bis gelbliche, hornartige Masse dar, die stark hygroskopisch ist, an der Luft alsbald weich wird und mit Wasser wieder zum ursprünglichen, wohl zwanzigfachen Volumen aufquillt. — Der bromfreie Körper ist getrocknet weiss und bröselig; im Vacuum erhitzt, schmilzt er bei circa 260° unter Zersetzung; Ammoniak und Methylamin entweichen und es destillirt ein Gemenge pyridinartig riechender, sehr hygroskopischer Basen über, die an der Luft Nebel bilden und mit Salzsäure und Platinechlorid schön krystallisirende Doppel-

---

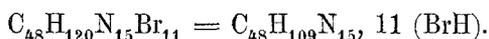
<sup>1</sup> Berl. Ber. 3. 762.

salze geben. Mit der Untersuchung dieser Destillationsproducte bin ich noch beschäftigt.

Im folgenden gebe ich die Resultate der Analysen des bromfreien und des bromhaltigen Körpers von verschiedenen Darstellungen. Unter der Voraussetzung, dass die Trimethylengruppen erhalten geblieben sind, führen dieselben für den bromfreien Körper zur einfachsten Formel:



und für den bromhaltigen Körper zur Formel:



Die zur Analyse verwendeten Partien wurden im Vacuum bei der Temperatur des siedenden Alkohols getrocknet.

A) Bromfreier Körper:

- I. 0·21255 Grm. der (aus dem beim Eindampfen der alkohol. Lösung sich ausscheidenden bromhaltigen Körper durch Kochen mit Kalilauge erhaltenen) bromfreien Substanz gaben 0·4971 Grm. Kohlensäure und 0·2311 Grm. Wasser.
- II. 0·2411 Grm. Substanz (aus dem in den erhitzten Röhren ausgeschiedenen bromhaltigen Körper) gaben 0·5672 Grm. Kohlensäure und 0·2624 Grm. Wasser.
- III. 0·3720 Grm. Substanz (wie die frühere erhalten) gaben 0·8789 Grm. Kohlensäure und 0·4104 Grm. Wasser.
- IV. 0·2888 Grm. Substanz aus dem in den nicht erhitzten Röhren ausgeschiedenen bromhaltigen Körper gaben 0·6771 Grm. Kohlensäure und 0·3157 Grm. Wasser.
- V. 0·1798 Grm. Substanz gaben 38·2 C. C. Stickstoff bei 21° C. und 745·7 Mm. (bei 21·5°).
- VI. 0·1415 Grm. Substanz gaben 29·3 C. C. Stickstoff bei 19° C. und 745·8 Mm. (bei 22°).

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI	Berechnet für $C_{48}H_{109}N_{15}$
C . . .	63·78	64·16	64·44	64·12	—	—	64·36
H . . .	12·08	12·09	12·25	12·19	—	—	12·17
N . . .	—	—	—	—	23·63	23·26	23·47

*B)* Bromhaltiger Körper (aus den erhitzten Röhren):

- I. 0·34105 Grm. Substanz gaben 0·4042 Grm. Kohlensäure und 0·209 Grm. Wasser.  
 II. 0·5372 Grm. Substanz gaben 0·6177 Grm. Bromsilber.  
 III. 0·3936 Grm. Substanz gaben 0·451 Grm. Bromsilber.  
 IV. 0·5278 Grm. Substanz gaben 55·8 C. C. Stickstoff bei 24° C. und 745·7 Mm.

In 100 Theilen:

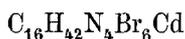
	I	II	III	IV	Berechnet für $C_{48}H_{120}N_{15}Br_{11}$
C . . . .	32·32	—	—	—	32·25
H . . . .	6·81	—	—	—	6·72
N . . . .	—	—	—	11·57	11·76
Br . . . .	—	48·93	48·76	—	49·27.

Die angeführten Eigenschaften dieser Körper lassen die Annahme einer hohen Molecularformel wohl hinlänglich gerechtfertigt erscheinen.

#### Untersuchung des Cadmiumdoppelsalzes.

Das stets in reichlicher Menge erhaltene ölige Cadmiumdoppelsalz wurde durch öfters wiederholtes Auflösen in heissem Wasser und Wiederausfällen durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur erkalteten Lösung und schliessliches Waschen mit Alkohol, in dem es ganz unlöslich ist, gereinigt. Unter absolutem Alkohol erhärtet es nach längerem Stehen zu einer fast weissen, porzellanartigen Masse, die sich unter Alkohol leicht pulvern lässt. Das weisse Pulver wurde im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es ist äusserst hygroskopisch; an der Luft verwandelt es sich nach wenigen Augenblicken wieder in zähe, ölige Tröpfchen. In heissem Wasser löst es sich leicht, erwärmt man aber die im Vacuum getrocknete Substanz längere Zeit hindurch auf 100°, so wird sie in heissem Wasser unlöslich und quillt darin zu einer durchsichtigen Gallerte auf. Leitet man in die wässrige Lösung Schwefelwasserstoff, so färbt sie sich hellgelb, bleibt aber vollständig klar, so dass es nicht gelingt, auf diesem Wege zum Bromhydrate zu gelangen. Versetzt man die stark verdünnte Lösung mit Natronlauge, so wird alles Cadmium gefällt; das Filtrat enthält die freie Base, welche nach dem Ein-

dampfen durch Zusatz von stärkerer Natronlauge sich in weissen Flocken ausscheidet, die beim Erwärmen sich zu einer gelatinartigen Masse vereinigen; mit Wasserdämpfen ist dieselbe nicht flüchtig. Es war mir nicht möglich, die freie Base in zur Analyse geeignetem, reinem Zustande zu erhalten. Die salzsaure- oder bromwasserstoffsäure Lösung wird ausser durch Chlor- oder Bromcadmium, Chlorzink, Chlorquecksilber auch durch Goldchlorid, Goldbromid, Platinchlorid, durch Gerbsäure und durch eine Lösung von Jod in Jodkalium gefällt. Alle diese Doppelsalze sind amorph. Das Goldbromiddoppelsalz zersetzt sich schon beim Filtriren unter Abscheidung von Flitterchen metallischen Goldes. Auch das Platinchloriddoppelsalz kann nicht ohne Zersetzung getrocknet werden, so dass es mir nicht möglich war, zu entscheiden, ob hier in der That eine einheitliche Verbindung vorliege. Da ich aber jedesmal, wenn Trimethylenbromid und Ammoniak auf einander einwirkten, das erwähnte, durch Bromcadmium fällbare Bromhydrat erhielt und die Analysen einiger so erhaltenen Doppelsalze gut untereinander stimmende Zahlen gaben, stehe ich nicht an, dieselben hier anzuführen. Dieselben würden für das Cadmiumdoppelsalz die einfachste Formel:



ergeben.

- I. 0·4649 Grm. Substanz gaben 0·3584 Grm. Kohlensäure und 0·1950 Grm. Wasser.
- II. 0·4543 Grm. Substanz gaben 0·3505 Grm. Kohlensäure und 0·1859 Grm. Wasser.
- III. 0·4957 Grm. Substanz gaben 26·6 C. C. Stickstoff bei 21·5° und 750·3 Mm. (bei 23·5°).
- IV. 0·2951 Grm. Substanz gaben, mit Kalk geglüht 0·3787 Grm. Bromsilber.
- V. 0·5487 Grm. Substanz gaben, mit Kalk geglüht 0·6981 Grm. Bromsilber.
- VI. 0·5664 Grm. Substanz gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·7207 Grm. Bromsilber.
- VII. 1·3296 Grm. Substanz gaben 0·18857 Grm. Cadmiumoxyd.
- VIII. 2·217 Grm. Substanz gaben 0·3213 Grm. Cadmiumoxyd.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Berechnet für $C_{16}H_{42}N_4Br_6Cd$
C....	21·03	21·04	—	—	—	—	—	—	21·74
H....	4·66	4·55	—	—	—	—	—	—	4·76
N....	—	—	5·93	—	—	—	—	—	6·35
Br...	—	—	—	54·61	54·14	54·15	—	—	54·45
Cd...	—	—	—	—	—	—	12·65	12·67	12·70

Ich betrachte natürlich die hier angeführte Formel nicht als bewiesen; hätte man es aber mit einer einheitlichen Verbindung zu thun, so müsste, unter der Voraussetzung, dass auch hier die Trimethylengruppen intact geblieben wären, die obige Formel zum Mindesten verdreifacht werden.

#### Untersuchung des Goldbromiddoppelsalzes.

Das Golddoppelsalz, welches man jedesmal, wenn die vom öligen Cadmiumdoppelsalz getrennte Lösung — direct oder nach dem Entfernen des Bromcadmiums durch Schwefelwasserstoff — mit Goldbromid versetzt wird, in ziegelrothen Flocken erhält, stellt nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine amorphe, durchsichtige, spröde, granatrothe Masse dar, die sich in heissem Wasser leicht löst, bei längerem Erhitzen aber unter Abscheidung metallischen Goldes zersetzt wird. Auch hier wurden die Analysen mit Producten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt. Es ergab sich daraus, dass hier das Goldbromiddoppelsalz des Tetra-trimethylenpentaminbromhydrates  $(C_3H_6)_4N_3H_7 \cdot 4(HBr) \cdot 4(AuBr_3)$  vorliegt.

- I. 0·1729 Grm. Substanz (aus den nichterhitzten Röhren, siehe oben) gaben 0·0592 Grm. Gold.
- II. 0·0602 Grm. Substanz (aus den nichterhitzten Röhren, siehe oben) gaben 0·0207 Grm. Gold.
- III. 0·3262 Grm. Substanz (aus den erhitzten Röhren) gaben 0·1124 Grm. Gold.
- IV. 0·4453 Grm. Substanz gaben 0·0963 Grm. Kohlensäure und 0·0639 Grm. Wasser.
- V. 0·5227 Grm. Substanz (aus den erhitzten Röhren) gaben 0·68127 Grm. Bromsilber.
- VI. 0·3461 Grm. Substanz (aus den nichterhitzten Röhren) gaben 0·4514 Grm. Bromsilber.

VII. 0·5586 Grm. Substanz gaben 13·7 C. C. Stickstoff bei 17° und 749·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Berechnet für $C_{12}H_{35}N_5Clu_4Br_1$
Clu . . . .	34·24	34·38	34·46	—	—	—	—	33·90
C . . . . .	—	—	—	5·90	—	—	—	6·22
H . . . . .	—	—	—	1·59	—	—	—	1·51
N . . . . .	—	—	—	—	—	—	2·80	3·03
Br . . . . .	—	—	—	—	55·48	55·49	—	55·34

Aus dem Golddoppelsalze stellte ich durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff das Bromhydrat dar. Die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen einen weissen, amorphen, zerfliesslichen Rückstand, der in Alkohol schwer löslich ist und dadurch aus der concentrirten wässerigen Lösung in rein weissen Flocken gefällt wird. Die mit Alkohol gewaschene und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt:

- I. 0·2140 Grm. Substanz gaben 0·1942 Grm. Kohlensäure und 0·1126 Grm. Wasser.  
 II. 0·247 Grm. Substanz gaben 0·2251 Grm. Kohlensäure und 0·1365 Grm. Wasser.  
 III. 0·1907 Grm. Substanz gaben 21 C. C. Stickstoff bei 23° und 742·9 Mm. (bei 24·5°).  
 IV. 0·2786 Grm. Substanz gaben 0·3681 Grm. Bromsilber.  
 V. 0·3003 Grm. Substanz gaben 0·3978 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	Berechnet für $C_{12}H_{35}N_5Br_4$
C . . . .	24·75	24·86	—	—	—	25·31
H . . . .	5·85	6·14	—	—	—	6·15
N . . . .	—	—	12·07	—	—	12·30
Br . . .	—	—	—	56·22	56·37	56·24

Durch Kalilauge wird aus dem Bromhydrat die freie Base in weissen Flocken gefällt; dieselben lösen sich leicht in Wasser und sind, wie dies zu erwarten war, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Auch hier ist es mir nicht gelungen, die freie Base in reinem Zustande zu erhalten.