diese Thatsache nicht gegen die Möglichkeit der Isomerisation

des Aldehyds $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, zu Ketopentamethylen

sprechen. Die Frage erscheint also als ziemlich complicirt. Jedenfalls gehört mein Kohlenwasserstoff nicht zu den Penta-methylenverbindungen und die Bildung von Ketopentamethylen aus demselben zeigt, dass nicht nur die mehr als 5 Glieder enthaltenden Ringe bei geeigneten Bedingungen in letztere sich verwandeln, sondern dass auch die weniger als 5 Glieder enthaltenden Ringe mit gewissen Seitenketten ebenso in letztere übergehen können. Bemerkenswerth erscheint hier die Leichtigkeit, mit welcher die Bildung von Ketopentamethylen statthat. Im einzelnen wirft diese Bildung ein Licht auf die Ursachen der Entstehung von Glutarsäure bei der Oxydation des Glycols aus Vinyltrimethylen. Man kann jetzt kaum bezweifeln, dass bei der Oxydation des Glycols auch ein ähnlicher Process sich vollzieht, d. h. aus drei- oder viergliedrigem Ring bildet sich ein fünfgliedriger. Anders ist die reichliche Bildung von Glutarsäure bei obiger Oxydation schwer zu erklären. Folgender Versuch zeigt, dass diese Erweiterung des Ringes eben bei der Oxydation des Glycols und nicht des Kohlenwasserstoffs sich vollzieht. Ich habe das Glycol, welches aus Vinyltrimethylen erhalten wurde in Bromid übergeführt und das Brom aus letzterem mittelst Zinkstaub und wässrigem Alkohol entzogen. Es entstand hierbei der frühere Kohlenwasserstoff, d. h. Vinyltrimethylen. Folglich oxydirt sich der Kohlenwasserstoff zu Glycol ganz normal und nur bei weiterer Oxydation, wenn auch ein Aldehyd sich bilden kann, geschieht die Erweiterung des Ringes.

Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg.

Beitrag zur Constitution von Pentaerythrit;

von

G. Gustavson und Fr. O. Popper.

Da man bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits nicht den nach der Theorie zu erwartenden Kohlenwasserstoff bekommt, sondern einen anderen, so halten wir nicht für überflüssig, die Constitution des Pentaerythrits einer Prüfung zu unterwerfen. Der Ausgangspunkt unserer Voraussetzungen war folgender. Wenn bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits sich ausschliesslich der

Aethyläther des Pentaerythrits $C(CH_2OC_2H_5)_4$ bildet, so wird das ein Argument für die angenommene Constitution des Pentaerythrits sein. Wenn aber diese Einwirkung die partielle Ausscheidung von Bromwasserstoff aus Tetrabromhydrin unter Bildung von ungesättigten Verbindungen mit sich führen wird, so muss das gegen die angenommene Formel von Pentaerythrit sprechen. Zur Prüfung dieser Auseinandersetzungen wurden 180 Grm. Tetrabromhydrin des Pentaerythrits mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung (1 Thl. Kali, 2 Thle. Alkohol) in Röhren 12 Stunden lang auf 125° erhitzt. Nach dem Abscheiden des gebildeten Oels vermittelt Wassers ergab sich, dass das Oel noch stark bromhaltig war, und wir waren genöthigt, das Erhitzen des Oeles mit erneuerten Mengen von alkoholischer Kalilösung noch fünf Mal zu wiederholen, bis das Oel sich als nicht bromhaltig erwies.

Das Oel siedete bei der ersten Destillation von 210° — 230° und enthielt keine ungesättigten Verbindungen.

Die Hauptportion siedete bei 220° — 225° und gab bei der Analyse 62,84 % C und 10,62 % H. Die letzten Portionen, welche bei 225° — 230° siedeten, gaben 63,17 % C und 11,65 % H. Die Theorie fordert für $C(CH_2OC_2H_5)_4$ 62,9 % C und 11,29 % H.

Der Aethyläther des Pentaerythrits, $C(CH_2OC_2H_5)_4$, erscheint als ein etwas dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch. Siedep. 220° — 225° . Der Aether erstarrt nicht beim Abkühlen bis -18° . Er ist unlöslich in Wasser. Sein spec. Gew. wurde gefunden 0,9229 bei zu $\frac{0^\circ}{4^\circ}$, 0,9082 bei $\frac{16^\circ}{4^\circ}$ und 0,9017 bei $\frac{21^\circ}{4^\circ}$. Die Untersuchung ergab für das Na-Licht folgende Resultate:

Bei 21° : 50° , $52'$, d. h. $n = 1,416468$ $M = 69,09$
 Berechnet nach J. Traube¹⁾ für $C(CH_2OC_2H_5)_4$ $M = 69,18$
—0,09.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff zerlegt sich der Aether leicht unter Bildung von Aethyljodid und Pentaerythrit.

Das bei der Destillation übergegangene Aethyljodid gab 81,28 % J, statt 81,41 %.

Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen also die von Tollens und Wigand für den Pentaerythrit angenommene Constitution.

Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg.

¹⁾ C = 2,88, H = 0,905, O' = 1,60. Ber. 30, 39.