

es hier in der That mit einer, wenn gleich sehr losen Verbindung von dieser Zusammensetzungsweise zu thun habe. Was nun die Krystalle betrifft, die im ersten Stadium der Absorption gebildet werden, so erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs ihre Zusammensetzung der Formel $C_5H_{10}N_2O$, HCl entspricht; doch habe ich keine weitere Untersuchung vorgenommen, da ich nicht füglich hoffen konnte, die gleichzeitige Bildung der salzsäurereicheren Verbindung vollständig hintanhaltend zu können. Der Versuch der Darstellung eines Platindoppelsalzes hatte keinen Erfolg.

Bis zu diesem Punkte ist das Studium des Stickoxyd-piperidins in diesem Augenblicke gediehen; meine nächste Absicht ist nun dahin gerichtet, diesen Körper der Einwirkung recht kräftiger Reductionsmittel zu unterwerfen. Möglicherweise wird hierdurch eine weitergreifende Zersetzung, die sich bis auf das Piperidinmolecul erstreckt, erzielt werden können.

Ueber eine mit dem zweifach-gebromten
Brombutylen isomere Verbindung und über
die bromhaltigen Derivate des Brom-
butylens;

von *Caventou* *).

Bekanntlich bilden sich bei der Zersetzung des Amylalkohols durch die Hitze, wenn man den Dampf durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitet, verschiedene Kohlenwasserstoffe, unter welchen Reynolds zuerst das Aethylen und

*) Compt. rend. LVI, 646.

das Propylen und Wurtz das Butylen erkannt hat. Ich habe festgestellt, dafs sich hierbei auch etwas Acetylen bildet.

Diese Kohlenwasserstoffe können leicht, indem man sie durch eine Schichte Brom streichen läfst, zu Bromverbindungen umgewandelt werden; während der Bildung der letzteren entsteht auch eine krystallinische, in den flüssigen Bromverbindungen sehr leicht lösliche Bromverbindung, welche 4 Aeq. Brom enthält und die nach meinen Versuchen als ein Substitutionsproduct des Brombutylens zu betrachten wäre. Man isolirt sie in folgender Weise.

Wenn man diese Bromverbindungen der fractionirten Destillation unterwirft, so geht zuerst das Bromäthylen, dann das Brompropylen über; wenn die Temperatur auf 150 bis 155^o gestiegen ist und die Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen reichlicher wird, unterbricht man die Destillation. In der Retorte rückständig ist dann eine schwarze dicke, die Augen stark reizende Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten ein schwarzes, einer Ausscheidung von Kohle ähnlich aussehendes Magma sich absetzen läfst. Man trennt diese Ausscheidung von der überstehenden Flüssigkeit, indem man sie auf Leinwand bringt, und man behandelt sie mit siedendem 33grädigem Alkohol. Die siedend filtrirte Lösung läfst bei dem Erkalten eine grofse Menge von Krystallen sich abscheiden, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz weifs erhält.

Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichtlöslich in siedendem Alkohol und in Aether. Ihre Krystallform konnte, weil sie äufserst dünn sind, nicht genauer bestimmt werden. Die Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt, dafs die Krystalle lange Nadeln oder Büschel sind. In einer Retorte erhitzt sublimiren sie bei langsamem Steigen der Temperatur theilweise; bei 110^o beginnen sie zu schmelzen; zwischen 114 und 115^o ist die

Masse vollständig flüssig; bei dem Erkalten geseht die Flüssigkeit wiederum zu einer krystallinischen Masse, und die Erstarrungstemperatur liegt zwischen 110 und 111°. Aber bei stärkerem Erwärmen zersetzen sich die geschmolzenen Krystalle bei etwa 135 bis 140°, die Flüssigkeit schwärzt sich und es entwickelt sich eine große Menge Bromwasserstoffsäure; gegen 190° kommt die Flüssigkeit zum Sieden, und endlich destillirt zwischen 235 und 240° eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten nicht erstarrt; in der Retorte bleibt ein beträchtlicher Rückstand von Kohle.

Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Bromgehaltes ergab für die bei 100° getrockneten Krystalle die Formel $C_4H_6Br_4$.

Alkoholische Kalilösung entzieht beim Erhitzen mit diesen Krystallen denselben drei Viertel ihres Bromgehaltes, und es bleibt in dem Alkohol eine bromhaltige Substanz von unbestimmter Natur gelöst.

Essigsäures Kali giebt mit den Krystallen keine glatte Einwirkung. Es wird nicht der ganze Bromgehalt hinweggenommen; es bleibt nach dem Versuch eine bromhaltige Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und für welche sich nach den Analysen keine Formel aufstellen liefs. Man findet außerdem noch dem entstandenen Bromkalium beigemischt ein grauliches, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, welchem nach der Analyse dieselbe Formel, wie dem flüssigen zweifach-gebromten Butylen, zukommt, und welche also vermuthlich eine isomere Modification des letzteren ist. Regnault hatte schon eine ähnliche Modification für das zweifach-gechlorte Aethylen und Sawitsch eine solche für das zweifach-gebromte Aethylen beobachtet.

Da diese Versuche kein Licht auf die wahre Constitution der Bromverbindung werfen, welcher nach den Analysen

die Formel $C_4H_6Br_4$ zukommt, so erschien es von Nutzen, die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des zweifach-gebromten Brombutylens zu vergleichen.

Das zu meinen Versuchen erforderliche Brombutylen wurde nach dem im Anfang dieser Mittheilung angegebenen Verfahren dargestellt, durch fractionirte Destillation der schwarzen Flüssigkeit, in welcher sich die kohlige Ausscheidung gebildet hatte, aus der die oben beschriebenen Krystalle erhalten wurden. Das Brombutylen geht nach meinen Versuchen bei der Destillation zwischen 155 und 168° über, unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Bromwasserstoffsäure.

Die zur Darstellung der bromhaltigen Derivate des Brombutylens befolgte Methode war die von Regnault in seinen schönen Untersuchungen über die Flüssigkeit der Holländischen Chemiker und die sich davon ableitenden Substitutionsproducte angegebene.

Es ließen sich auf diese Art die folgenden Körper erhalten :

1) *Gebromtes Butylen* C_4H_7Br . — Farblose, bei der Destillation zwischen 82 und 92° übergehende Flüssigkeit.

2) *Die Bromverbindung des einfach-gebromten Butylens* $C_4H_7Br.Br_2$. — Schwere ölige Flüssigkeit, die bei der Destillation zwischen 208° und 245° übergeht und sich dabei theilweise unter Ausscheidung von Bromwasserstoffsäure und Kohle zersetzt.

3) *Zweifach-gebromtes Butylen* $C_4H_6Br_2$. — Farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei der Destillation ohne Zersetzung zu erleiden zwischen 140 und 150° übergeht.

4) *Die Bromverbindung des zweifach-gebromten Butylens* $C_4H_6Br_2.Br_2$. — Ein weißer fester krystallinischer Körper, welcher sich an der Luft nicht verändert, und sich bei ge-

wöhnlicher Temperatur, selbst nach sehr langer Zeit, nicht zu verflüchtigen scheint; es ist in Aether und in heissem Alkohol löslich und krystallisirt bei dem Erkalten der Lösungen wieder. Unter dem Mikroscope betrachtet zeigt es sich in Formen wie Farrenkrautblätter oder in ähnlichen Dendriten wie die des Chlorammoniums. Bei allmählichem Erhitzen in einer Glasröhre verflüchtigt es sich theilweise gegen 120°, aber in dem Masse, wie die Temperatur höher steigt, schwärzt sich die Masse etwas, und gegen 200°, bei welcher Temperatur der Versuch unterbrochen wurde, beginnt die Bromverbindung sich zu zersetzen, ohne dafs sie vorher zum Schmelzen zu bringen wäre.

Beitrag zur Kenntnifs des Glycocolls;

von *Gustav Baron von Schilling.*

Der rege Eifer, mit welchem von den verschiedensten Seiten her die organische Chemie cultivirt worden, hat nicht allein zu den wichtigsten und interessantesten Entdeckungen neuer eigenthümlicher organischer Substanzen geführt, sondern auch die Nothwendigkeit gelehrt, die Veränderungen, welche ein Körper durch chemische Behandlung mit anderen Substanzen erleiden kann, genau zu studiren, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, welche rationelle Constitution man einem organischen Körper beizulegen habe. Die überaus grofse Reichhaltigkeit der verschiedenartigsten organischen Verbindungen, und die durch Einwirkung anderer Substanzen auf jene Körper hervorgebrachten Veränderungsproducte, gaben stets Anregung zu