

methylen und nicht Divinylmethan; also auch in diesem Falle erstreckt sich die Umlagerung nicht auf das ganze Molekül des Tetrabromhydrins.

Vom Vinyltrimethylen ausgehend, kann man zu mehreren Trimethylenverbindungen mit Seitengruppirungen gelangen. Zu solchen Verbindungen gehören: der secundäre Alkohol, welcher entsteht, wenn man das Additionsprodukt des Jodwasserstoffs und Vinyltrimethylen,  $C_5H_9J$ , mit Wasser verseift; Aethyltrimethylen, welches man aus demselben Jodid durch Reduction erhält, Aldehyd, Keton und Säure, welche aus dem Bromid des Vinyltrimethylens bei der Einwirkung von Bleioxyd und

Wasser entstehen; der Kohlenwasserstoff,  $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \rangle C : C : CH_2$ ,

dessen Bildung man erwarten kann bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Vinyltrimethylenbromid etc. Es ist auch interessant, die Polymerisationsprodukte des Vinyltrimethylens zu untersuchen: die vorläufigen Versuche haben gezeigt, dass Vinyltrimethylen beim Erwärmen für sich bis  $200^\circ$  in andere Kohlenwasserstoffe sich verwandelt; ein Theil derselben siedet bei ungefähr  $150^\circ$ . Im Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg ist die Bearbeitung aller dieser Fragen schon begonnen.

## Ueber Aethylidentrimethylen;

von  
G. Gustavson.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Aethylidentrimethylens diente das Additionsprodukt aus Jodwasserstoff und Vinyltrimethylen,  $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CHJ \cdot CH_3$ . Um dasselbe zu

bekommen, fügt man zu der bei  $0^\circ$  gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig etwas weniger als die berechnete Menge von Vinyltrimethylen hinzu. Man kann für die Operation die gewöhnlichen Flaschen mit Glasstöpsel nehmen. Nach vorsichtigem Eingiessen des Vinyltrimethylens, was natürlich unter Abkühlung bis  $0^\circ$  vorzunehmen ist, bleibt das Vinyltrimethylen als obere Schicht über der Lösung des Jodwasserstoffs im Eisessig. Nun verstöpselt man die Flasche, bindet den Stöpsel mit Pergamentpapier fest und mischt vorsichtig die beiden Schichten. Man muss immer die Flasche bis auf  $0^\circ$  abkühlen, weil die Vereinigung des Vinyltrimethylens mit Jodwasserstoff unter Entwicklung von Wärme sich vollzieht. Wenn die Hauptreaction vorüber ist, lässt man die Flasche 12 Stunden lang

bei gewöhnlicher Temperatur stehen; dann giesst man den Inhalt der Flasche in kaltes Wasser und scheidet so das Jodid ab. Die Ausbeute beträgt nach dem Waschen mit der Lösung von Natriumbisulfit, dann mit Wasser und nach dem Trocknen bis zu 85% der Theorie. Das Jodid kann man nicht unter Atmosphärendruck destilliren. Wenn die Temperatur bis 130° bis 140° gestiegen ist, so beginnt ziemlich starke Zersetzung unter reichlicher Abscheidung von Jod und Entwicklung von Jodwasserstoff. Aber unter dem Druck von 50 Mm. siedet das Jodid ohne Zersetzung bei 57°.

0,236 Grm. Substanz gaben 0,28 Grm. AgJ, d. h. 64,1% J.  $C_5H_9J$  enthält 64,79% J.

Das spec. Gew. des Jodids ist bei  $\frac{0^\circ}{0^\circ} = 1,625$ ; bei  $\frac{20^\circ}{0^\circ} = 1,598$ .

Die Probe nach V. Meyer und Locher gab unsichere Resultate. Jedenfalls aber färbte sich das Chloroform grün, was schon auf die secundäre Natur des Jodids hindeutet. Beim Erwärmen mit viel Wasser bis 100° zersetzt sich das Jodid, indem ein einatomiger Alkohol entsteht, welcher bei 115°—118° siedet. Die Untersuchung dieses Alkohols ist noch nicht beendet, aber es ist nachgewiesen, dass der Alkohol beim dauernden Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein Bromid von der Zusammensetzung  $C_5H_{10}Br_2$  erzeugt.

Beim Erwärmen des Jodids in zugeschmolzenen Röhren mit alkoholischer Kalilösung tritt folgende Hauptreaction ein:



Es bildet sich aber dabei, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen (gleiche Volume von Jodid und absolutem Alkohol, doppelte Menge von Aetzkali und Erwärmen der Röhren während 10 Stunden auf 100°) ausser dem neuen Kohlenwasserstoff auch eine bedeutende Menge von einem gemischten Aether, welcher sehr angenehm riecht. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man keinen Druck. Beim Eingiessen des Wassers in die abgekühlten Röhren scheidet sich eine obere Schicht ab, welche man abnimmt, mit Wasser wäscht und trocknet. Nach dreimaligem Fractioniren bekommt man den Kohlenwasserstoff von ganz constantem Siedepunkt, nämlich + 37,5° bei 750 Mm. Druck. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff im ganz reinen Zustande beläuft sich auf 52% der Theorie. Der Geruch des Kohlenwasserstoffs unterscheidet sich vom Geruch des Vinyltrimethylens, ist weniger stark und viel angenehmer. Der Kohlenwasserstoff ist specifisch bedeutend leichter, als das Vinyltrimethylen: bei  $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 0,7235$ ; bei  $\frac{18^\circ}{4^\circ} = 0,7052$ .

0,1666 Grm. Substanz gaben 0,5367 Grm.  $CO_2$  u. 0,1868 Grm.  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_5H_8$ :	Gefunden:
C	88,23	87,84 %
H	11,76	12,51 „

Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs auf sein Lichtbrechungsvermögen ergab für das Na-Licht folgende Resultate:

Bei $18^\circ 53' 9''$ , d. h. $n = 1,40255$ . . .	$\mathfrak{M} = 23,5$
Berechnet nach J. W. Brühl für $C_5H_8$ f	$\mathfrak{M} = 22,6$
	+ 0,9.

Die Resultate sind also denjenigen für Vinyltrimethylen ganz ähnlich, obgleich der untersuchte Kohlenwasserstoff specifisch leichter ist, als Vinyltrimethylen. Der Kohlenwasserstoff enthält also nur eine doppelte Bindung und wenn man seine Art der Entstehung erwägt, so resultirt für den untersuchten

Kohlenwasserstoff die Constitutionsformel  $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} > C : CH . CH_3$ .

Das chemische Verhalten von Aethylidentrimethylen ist dem Vinyltrimethylen ziemlich ähnlich. Brom addirt sich dazu sehr energisch, indem ein flüssiges Bromid,  $C_5H_8Br_2$ , sich bildet. Es scheint, dass das weitere Vereinigen mit Brom hier noch langsamer verläuft, als für das Vinyltrimethylen beobachtet ist. Eine Mischung von 1,633 Grm.  $C_5H_8Br_2$  und 1,258 Grm. Brom wurde erst nach viermonatlichem Verweilen am Lichte entfärbt. Freilich war der Versuch im Winter angestellt, während der Monate December, Januar, Februar und März (die zwei letzten Monate hatten aber viele Sonnentage). Nach der Entfärbung wurde die Mischung auf dieselbe Weise bearbeitet, wie im Falle mit Vinyltrimethylen. Es ergab sich, dass 51,2% vom Brom für die Addition und 48,8% für die Substitution verbraucht waren. Beinahe die gleichen Ergebnisse waren für das Vinyltrimethylen erhalten worden.

Aethylidentrimethylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff. Die Verbindung,  $C_5H_8J$ , welche wahrscheinlich die Constitution  $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} > CJ . CH_2 . CH_3$  besitzt, gewinnt man auf ganz ähnliche Weise, wie die entsprechende Verbindung des Vinyltrimethylens. Das Jodid siedet bei  $54^\circ$  unter Druck von 35 Mm. und verträgt nicht die Destillation unter Atmosphärendruck. Sein spec. Gew. ist bei  $\frac{0^\circ}{0^\circ} = 1,588$  und bei  $\frac{20^\circ}{0^\circ} = 1,559$ . Das Jodid ist also specifisch leichter, als die isomere Verbindung des Jodwasserstoffs mit Vinyltrimethylen (Aethylidentrimethylen ist auch specifisch leichter als Vinyltrimethylen).

Die Bestimmung des Jods ergab folgende Resultate: 0,1174 Grm. Substanz gaben 0,1391 Grm.  $AgJ$ , d. h. 64,01% J. Die Verbindung  $C_5H_8J$  enthält 64,79% J.

Bei der Untersuchung des Jodids nach V. Meyer und Locher ergab sich, dass das Chloroform sich nicht färbt, was auf die tertiäre Natur des Jodids hindeutet. Beim Erwärmen des Jodids mit Wasser bekommt man einen Alkohol, welcher, vorläufig untersucht, bei  $114^{\circ}$ — $117^{\circ}$  siedet. Denselben Alkohol kann man auch direct aus Aethylidentrimethylen darstellen, indem man letzteres mit 3 Vol. Schwefelsäure (2 Gew.-Theil.  $H_2SO_4$ , 1 Gew.-Theil.  $H_2O$ ) bei  $0^{\circ}$  schüttelt. Um den so gebildeten Alkohol zu gewinnen, muss man die erhaltene homogene Lösung sogleich mit Wasser oder Alkali destilliren; versäumt man dies, so beginnt die Lösung sich zu verändern, indem Aethylidentrimethylen polymerisirt wird. Zur Zeit bin ich mit der Untersuchung dieses Alkohols beschäftigt.

St. Petersburg, im Juli 1896.

---

Herrn E. Erlenmeyer und C. Liebermann zur  
Erwiderung;  
von  
A. Michael.

E. Erlenmeyer<sup>1)</sup> hat Ansprüche in Betreff seines Antheils an der Feststellung der Isomerieverhältnisse bei den Bromzimmtsäuren erhoben, die mich veranlassen, die thatsächlichen Verhältnisse kurz zusammenzufassen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die  $\beta$ -Bromzimmtsäure von Glaser beim Erhitzen, sowie bei der Behandlung mit Chlor- und Bromwasserstoff, zunächst in Phenylpropiol- und Bromwasserstoffsäure zerlegt wird, und diese Säuren nun zu  $\alpha$ -Bromzimmtsäure sich vereinigen, haben Erlenmeyer und Stockmeier<sup>2)</sup> diese Vermuthung experimentell bestätigen wollen, bekamen indessen, als Resultat der Addition, eine neue, bei  $153^{\circ}$  schmelzende Bromzimmtsäure, die, durch weitere Einwirkung von Bromwasserstoff, in eine bei  $159^{\circ}$ — $160^{\circ}$  schmelzende, isomere Säure verwandelt wird. Diese Thatsache suchten sie<sup>3)</sup> durch die Annahme zu erklären, dass zunächst eine Sauerstoffpolymerisation, dann eine theilweise Verschiebung des Broms stattfindet, wonach den neuen Säuren folgende Constitutionen zukommen sollen:

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 287, 1.

<sup>2)</sup> Dissertation von H. Stockmeier, S. 73.

<sup>3)</sup> Das. S. 80. Diese und die anderen Erklärungen von Erlenmeyer betreffs der Isomerieverhältnisse der Bromzimmtsäuren waren offenbar zur Zeit ihrer Aufstellung unhaltbar, sowie ohne Präcedenz als Reactionen.