

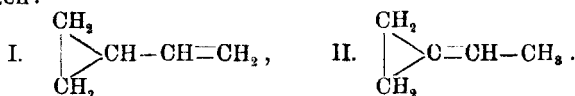
Die Konstitution
der Kohlenwasserstoffe Gustavsons:
Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen;

von

O. Philipow.

[Aus dem Laboratorium der Artillerie-Akademie St. Petersburg.]

Diese Frage ist zuerst von G. Gustavson¹⁾ aufgeworfen worden. Derselbe erhielt aus dem Bromür, $C(CH_2Br)_4$, durch Behandlung mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung einen Kohlenwasserstoff, dem er die Konstitution des Äthyltrimethylens (I) beilegte; durch Addition und nachfolgende Abspaltung von HJ stellte er aus diesem einen anderen Kohlenwasserstoff dar, den er für Äthylidentrimethylen (II) ansprach:



E. Wagner²⁾ erklärte den ersteren Kohlenwasserstoff für ein Gemenge von Methylencyklobutan und Cyclopenten. Späterhin haben H. Feeht³⁾ und Zelinsky⁴⁾ ihm eine bicyklische Konstitutionsformel, nämlich die des Spiropentans zugeschrieben. W. Ipatiew⁵⁾ und N. Demjanow⁶⁾ endlich, die auch diesen Kohlenwasserstoff studierten, enthielten sich eines abschließenden Urteils über seine Konstitution. Auf den Vorschlag W. Ipatiew's unternahm ich den Versuch zur Klärung dieser Frage.

Eine Zusammenstellung der möglichen Konstitutionsformeln für diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe führt zu folgenden drei Formelpaaren:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 54, 98, 105 (1896); 56. 93, 95 (1897).

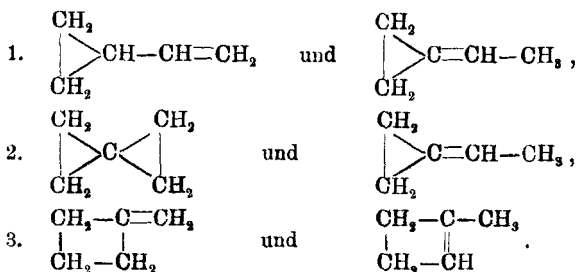
²⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, 265 (1898).

³⁾ Ber. 40, 3883 (1907).

⁴⁾ Ber. 45, 160 (1913).

⁵⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 36, 760 (1904).

⁶⁾ Ber. 41, 915 (1908).



In vorliegender Abhandlung wird gezeigt, daß den Kohlenwasserstoffen Gustavsons das dritte Formelpaar entspricht.

1. Zerlegung des Gustavsonschen Kohlenwasserstoffes in zwei Komponenten.

Beim Fraktionieren des Kohlenwasserstoffes fielen mir zunächst die weiten Grenzen auf, innerhalb deren er übergang; Gustavson selbst hat die Siedetemperatur zu $40^\circ-42^\circ$ angegeben und auf die Gegenwart von Isopentan (ca. 30°) hingewiesen. Je besser nun der von mir benutzte Diphlegmator war und je größere Mengen Kohlenwasserstoff in Arbeit genommen wurden, desto weiter gingen die Siedegrenzen auseinander. Als ich nun 120 g des nach Gustavson hergestellten und über CaCl_2 getrockneten Kohlenwasserstoffes und einen Dephlegmator mit 15 Kugeln (Höhe 140 cm) verwendete, gelang es, den Kohlenwasserstoff in zwei nahezu reine Komponenten zu zerlegen (I resp. IV Fraktionen).

Fraktion I	$35,5^\circ-39^\circ$	(744 mm)	35 g	} Thermo- meter im Dampfe
„ II	$39^\circ-40^\circ$	„	16,5 g	
„ III	$40^\circ-41^\circ$	„	24,3 g	
„ IV	$41^\circ-41,5^\circ$	„	14,2 g	
Rückstand			30 g	

Der Rückstand und ebenso Fraktion I wurden nochmals über metallischem Na mit gewöhnlichem Dephlegmator überdestilliert. Der Rückstand ging hierbei genau bei 42° über. Von Fraktion I wurde der bei $37^\circ-39^\circ$ übergehende Anteil gesondert aufgefangen.

Die Konstanten dieser beiden Destillationsprodukte sind folgende:

1. Niedersiedende Fraktion ($37^\circ-39^\circ$): $d_4^{25} = 0,7075$; $n_D^{25} = 1,40335$,
2. Hochsiedende Fraktion (42° 749 mm): $d_4^{25} = 0,7360$; $n_D^{25} = 1,41738$.

Da die Konstanten des zweiten Kohlenwasserstoffes Gustavsons:

$$Kp^0 = 37,5^{\circ}; d_4 = 0,7235; d_4^{18} = 0,7052; n_D^{18} = 1,40255,$$

denen der niedrigsiedenden Fraktion stets nahe kommen (auch der Geruch ist der gleiche), so ließ sich seine Identität mit dieser Fraktion mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen. Die etwas zu hohen Zahlenwerte der Konstanten dieser Fraktion ließen sich durch ungenügende Fraktionierung, also durch Beimengung der höhersiedenden Fraktion erklären.

Es wurden nun noch 310 g Kohlenwasserstoff hergestellt und auch der Dephlegmator verbessert (Höhe 185 cm, 30 Kugeln). Da aber bei der Herstellungsweise nach Gustavson nicht mehr als 100 g Bromür gleichzeitig verarbeitet werden können wegen zu stürmischen Reaktionsverlaufes, so führte ich die Reaktion bei Anwesenheit von nur Spuren Alkohol aus. Diese Abänderung ermöglicht die gleichzeitige Verarbeitung von bis zu 500 g Bromür. Die Ausbeute ist in beiden Fällen die gleiche und beträgt nicht unter 75%. Es stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen der höhersiedende Kohlenwasserstoff rein und ohne Beimengung des niedriger siedenden erhalten wird; $Kp^0 = 41,5^{\circ}$ (wenn das Thermometer in den Dämpfen = 42°).

2. Oxydation der Kohlenwasserstoffe.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß der Gustavsonsche Kohlenwasserstoff ein Gemenge zweier verschiedener Kohlenwasserstoffe sei, mußte jede der beiden Komponenten einer gesonderten weiteren Untersuchung unterworfen werden. Hierzu wurde in erster Linie die Oxydationsmethode herangezogen. Die Oxydation wurde mittels Permanganat in wäßriger Acetonlösung [Sachs¹⁾] vorgenommen. Das Aceton war über $KMnO_4$ destilliert und sowohl die Acetonlösung des Kohlenwasserstoffes als auch die wäßrig-acetonige Permanganatlösung wurden auf 0° abgekühlt, worauf die letztere portionsweise unter Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser zu ersterer hinzugegeben wurde.

¹⁾ Ber. 34, 497 (1901).

Oxydation der höher siedenden Fraktionen.

20 g Kohlenwasserstoff ($K_p^0 = 40,5^\circ - 41,5^\circ$) wurden in 100 ccm Aceton gelöst. 31 g $KMnO_4$ wurden in 1260 ccm Aceton und 70 ccm H_2O gelöst. Die Oxydation dauerte $2\frac{1}{2}$ Stunden. Ein großer Teil des Kohlenwasserstoffes war unverändert geblieben. Unter diesen Bedingungen geht also die Oxydation weiter und führt zur Bildung von Säuren. Die Acetonlösung wurde von den ausgeschiedenen Mn-Oxyden abfiltriert, zur Neutralisation des KOH-Überschusses mit CO_2 gesättigt und auf dem Wasserbade mit Dephlegmator (4 Kugeln) destilliert. Der glykolhaltige wäßrige Destillationsrückstand wurde mit den vom Auswaschen der Manganoxyde mit heißem H_2O herrührenden Waschwässern vereinigt und mit einer Lösung von 40 g $K_2Cr_2O_7$ + 70 g H_2SO_4 in 500 ccm H_2O während 5 Stunden, bis alles $K_2Cr_2O_7$ reduziert war, auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Die abgekühlte Lösung wurde 5mal mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung geschüttelt und abgeschieden. Die Sodalösung wurde mit überschüssiger H_2SO_4 angesäuert und wiederum 5mal mit Äther ausgeschüttelt. Beide ätherischen Lösungen wurden mit Na_2SO_4 entwässert.

Es wurden also zwei Ätherauszüge erhalten:

- A. Ätherauszug der sauren Oxydationsprodukte,
- B. Ätherauszug der neutralen Oxydationsprodukte.

Schließlich noch:

- C. Der wäßrige Extraktionsrückstand.

A. Untersuchung der sauren Oxydationsprodukte.

Der Äther wurde mit Dephlegmator abdestilliert. Der flüssige Destillationsrückstand krystallisierte teilweise. Die Säuren wurden je zweimal mit $CHCl_3$ und mit Äther behandelt. Es wurden erhalten:

- a) Säuren, unlöslich in $CHCl_3$, wenig löslich in Äther;
- b) ätherische Lösung der in $CHCl_3$ unlöslichen Säuren;
- c) Lösung von Säuren in $CHCl_3$.

a) Untersuchung der in $CHCl_3$ unlöslichen, in Äther wenig löslichen Säuren.

Die Säuren wurden in einer Benzol + $CHCl_3$ -Lösung auf-

gelöst und diese langsam verdunstet. Nachdem ein Teil auskrystallisiert war, wurde die Mutterlauge in ein anderes Schälchen abgegossen.

Beide Krystallfraktionen schmolzen bei $182,5^{\circ}$, d. i. der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure. Der Menge nach ist diese Säure unter den sauren Produkten am stärksten vertreten.

0,1962 g gaben 0,2921 g CO_2 und 0,0892 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$:

C	40,00
H	5,08

Gefunden:

40,60 %
5,05 „

Zum Zwecke der weiteren Identifizierung wurde die Säure mit CH_3COCl in ein Rohr eingeschmolzen und durch 6stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in ihr Anhydrid übergeführt. Nach Entfernung des Überschusses an CH_3COCl und der Essigsäure im Vakuumexsiccator wurde die krystallinische Masse aus CHCl_3 + Toluol umkrystallisiert, auf poröser Platte abgepreßt und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Schmp. 120° , was der Schmelztemperatur des Bernsteinsäureanhydrids entspricht.

b) Untersuchung der ätherlöslichen, in CHCl_3 unlöslichen Säuren.

Der nach Behandlung mit CHCl_3 hinterbliebene feste Rückstand wurde zweimal mit wasserfreiem Äther gewaschen, die Lösung filtriert und der Äther abgedunstet. Der Rückstand wurde nochmals mit wenig Äther behandelt. Der größte Teil des Rückstandes blieb hierbei ungelöst, es war demnach in der Lösung die in Äther wenig lösliche Bernsteinsäure enthalten; auf poröser Platte abgepreßt, zeigte sie den Schmp. $182,5^{\circ}$ — 183° .

c) Untersuchung der in CHCl_3 löslichen Säuren.

Es waren hier sowohl feste als flüssige Säuren vertreten. Das CHCl_3 wurde bei niedriger Temperatur verdunstet gelassen, um ein eventuelles Entweichen flüchtiger Säuren zu vermeiden. Aus dem Rückstand wurden die flüssigen Säuren mit Wasserdampf abgeblasen. Sie erwiesen sich als Ameisensäure (Reduktion von Ag_2CO_3) und Essigsäure. Die festen Säuren wurden aus der wäßrigen Lösung durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther extrahiert und der Äther zuerst an freier Luft, hernach im Vakuumexsiccator verdunstet gelassen.

Die im Rückstand hinterbliebenen Säuren wurden auf poröser Platte abgepreßt und hierauf zweimal mit viel überschüssigem Benzol behandelt. Ein Teil der Säuren blieb ungelöst. Dieser Rückstand wurde abfiltriert und aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 92° — 94° . Nach einige Minuten langer Überhitzung bis auf 120° wurde die Kapillare geöffnet und in ein Vakuum gebracht. Eine erneute Schmelzpunktbestimmung ergab 93° bis 94° ; der Schmelzpunkt hatte sich somit nicht verändert. Dies zeigte, daß hier Glutarsäure und nicht Oxyglutarsäure vorlag.

B. Untersuchung der neutralen Oxydationsprodukte.

Nach Abdestillieren des Äthers mit Dephlegmator wurde der Destillationsrückstand mit Wasserdampf abgeblasen.

Untersuchung des Destillates. Das Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt und dreimal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Na_2SO_4 entwässert und mit einem 6-Kugel-Dephlegmator vorsichtig destilliert. Der Rückstand wurde mit essigsauerm Semicarbazid ausgeschüttelt. Das ausgeschiedene Semicarbazon zeigte umkrystallisiert den Schmp. 201° .

0,1823 g gaben 0,3161 g CO_2 und 0,1165 g H_2O .

	Berechnet für $C_6H_8ON_3$:	Gefunden:
C	47,24	47,13 %
H	7,09	7,01 „

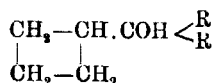
Es liegt hier also das Semicarbazon des Cyklobutanons vor, für das Kishner¹⁾ den Schmp. 201° angibt. Die nicht-flüchtigen neutralen Produkte ergaben eine äußerst geringe Menge eines dickflüssigen Öles, welches augenscheinlich Glykol war.

C. Die Untersuchung der wäßrigen Lösung ergab Spuren von Oxalsäure.

Die Oxydation der höher siedenden (42°) Fraktion lieferte dieselben Produkte. Bei sehr geringer Konzentration des $KMnO_4$ ($< 0,5\%$) erhält man viel flüssige Säuren neben wenig festen.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 925 (1907).

Die Ca-Salze dieser Säuren sind alle in H_2O leicht löslich. Es gelang jedoch nicht, dieselben zu identifizieren, da das Trocknen und die Trennung derselben voneinander, ohne daß Wasserabspaltung eintrat, eine äußerst heikle Sache war. Deshalb wurde das Säuregemisch mit Chromsäure weiter oxydiert und hierbei dieselben Produkte wie vorher, nämlich hauptsächlich Bernsteinsäure, in geringerer Menge Glutarsäure und wenig Cyklobutanon erhalten. Es erwies somit die Oxydation, daß die höher siedenden Fraktionen ($40,5^{\circ} - 42^{\circ}$) der Hauptsache nach aus Methylencyklobutan und Cyclopenten bestehen; das steht, sofern man hier von einer Isomerisation absieht, mit der Ansicht Wagners¹⁾ im Einklang. Es ist jedoch, wie aus dem vorhergegangenen ersichtlich, das Cyclopenten zu streichen und die Bildung der Glutarsäure durch Eintreten von Isomerisation zu erklären. Diese Deutung finden wir bei Gustavson, nach dem die Isomerisation über den Aldehydalkohol mit 3- bzw. 4gliedrigem Cyklus verläuft. Die Annahme einer 3gliedrigen Ringbildung fällt weg, wie schon im vorhergegangenen gezeigt worden ist; außerdem finden sich nirgends in der Literatur Hinweise auf die Möglichkeit eines direkten Überganges von 3gliedriger Ringbildung zu 5gliedriger; auch ist die Glutarsäure niemals unter den Oxydationsprodukten von Trimethylenverbindungen beobachtet worden. Gustavson konnte für seine Annahme keine faktischen Belege aufbringen, gegenwärtig verfügen wir aber über solche. Daß sich Tetramethylencyklene leicht zu Pentamethylencyklenen isomerisieren, haben die Untersuchungen von Demjanow und anderen erwiesen. So hat Kishner²⁾ den Übergang tertiärer Alkohole vom Typus

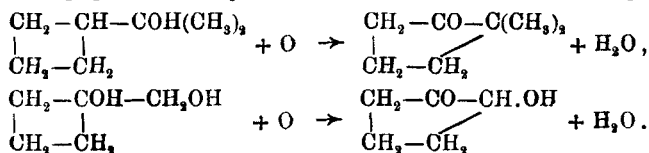


in 5gliedrige cyclische Verbindungen in saurer Lösung (Chromsäuremischung, Oxalsäure, halogensubstituierte Säuren) beobachtet.

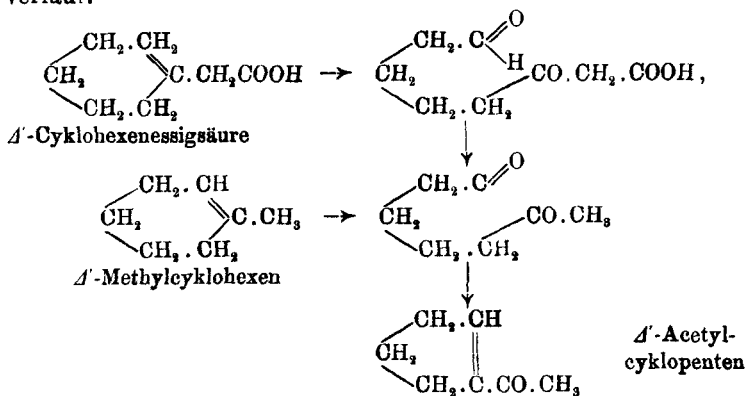
¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 265 (1898).

²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 517 (1905); **40**, 681 (1908); **41**, 1135 (1909); **43**, 1149 (1911).

Da ich die weitere Oxydation (nach Behandlung mit KMnO_4) wie auch Kishner mit Chromsäuremischung ausführte, nur daß dieser die Oxydation sich in der Hitze vollziehen ließ, so läßt sich der Oxydationsverlauf des Glykols aus der höher siedenden Fraktion folgendermaßen mit dem von ihm gegebenen Oxydationsschema in Parallele bringen:



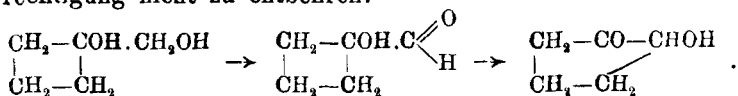
Es findet jedoch auch in alkalischer KMnO_4 -Lösung teilweise Bildung von Glutarsäure statt, während das obige Schema sich bloß auf die Oxydation in saurer Lösung bezieht. Es wäre demnach höchst erwünscht, über Tatsachen zu verfügen, die die Glutarsäurebildung auch in alkalischer Lösung erklären könnten. Sehr interessant ist in dieser Hinsicht eine Arbeit von Perkin und Wallach.¹⁾ Diese erhielten bei der Oxydation von Δ' -Cyclohexenessäigsäure mit verdünnter KMnO_4 -Lösung bei 0° statt der erwarteten Bioxysäure und Ketobicarbonensäure nur δ -Acetylvaleriansäure nebst Δ' -Acetylcyclopenten. Da dieses letztere sich aber auch unter denselben Bedingungen aus Δ -Methylcyclohexen²⁾ bildet, so geben die genannten Autoren folgendes Schema für den Oxydationsverlauf:



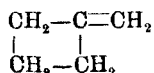
¹⁾ Ber. 42, 145 (1909).

²⁾ Ann. Chem. 359, 298 (1908).

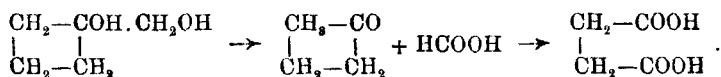
und erklären diese Isomerisation durch die Bildung des Aldehydes mit offener Kette, aus dem sich in alkalischer KMnO_4 -Lösung eine Verbindung mit 5gliedrigem Ringkomplex bildet.¹⁾ Lassen wir nun auch in unserem Falle eine solche Isomerisation über den Aldehyd zu, um so mehr, als es hier ja keiner Ringaufspaltung bedarf und die Reaktionsbedingungen die gleichen sind, so erscheint das folgende Schema der Berechtigung nicht zu entbehren:



So kann dann folglich, wenn man die Bildung der Glutarsäure durch Isomerisation erklärt, der höher siedenden Fraktion die Konstitution



zugeschrieben und ihr normaler Oxydationsverlauf durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Oxydation der niedrig siedenden Fraktionen.

Es kamen 20 g Kohlenwasserstoff der Fraktion $37^\circ-39^\circ$ zur Verwendung. Die Oxydation und die Untersuchung der Oxydationsprodukte wurde genau in der schon beschriebenen Weise ausgeführt.

Bei der Untersuchung der sauren Produkte schied sich dieses Mal nach Verjagen des Äthers nur eine sehr geringe Menge fester Säuren aus, während umgekehrt bei der Oxydation der hoch siedenden Fraktionen die Menge der flüssigen Säuren geringer war. Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich kein neuer Niederschlag abgeschieden; es bestanden demnach die sauren Produkte hauptsächlich aus flüssigen Säuren. Beim Abblasen mit Wasserdampf destillierte die Hauptmenge der Säuren über.

¹⁾ Ann. Chem. 359, 298 (1908).

Untersuchung der nichtflüchtigen Säuren.

Nach Abdestillieren des Äthers aus der Lösung wurde die kleine Menge fester Säuren aus Benzol + Aceton umkrystallisiert; Schmp. 182° (Bernsteinsäure).

Untersuchung der flüchtigen Säuren. Das neutralisierte Destillat wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, sodann mit H_2SO_4 angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb bloß flüssige Säure ohne jede Spur von Krystallen. Die Säure wurde unter 15 mm Druck destilliert; sie ging, abgesehen von einer kleinen Menge, die niedriger siedete, vollständig (ca. 7 g) bei 146° über. Beim Abkühlen erstarrte sie zu strahligen Krystallen vom Schmp. 32° . Daraus wurde ein Semicarbazon hergestellt, welches nach Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 187° schmolz (unter Zersetzung); mit essigsauerm Phenylhydrazin in wäßriger Lösung wurde ein Phenylhydrazon erhalten, das, aus Benzol umkrystallisiert, bei 108° schmolz. Durch Titrieren wurde festgestellt, daß es sich um eine einbasische Säure handelte.

0,2030 g gaben 0,3847 g CO_2 und 0,1277 g H_2O .

Berechnet für $C_6H_9O_3$:		Gefunden:
C	51,72	51,68 %
H	6,90	6,99 „

Analyse des Semicarbazons.

0,2304 g gaben 47,63 ccm N_2 bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_6N_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	24,28	24,41 %

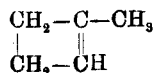
Analyse des Ca-Salzes.

0,0561 g gaben 0,0117 g CaO.

Berechnet für $(C_6H_7O_3)_2Ca$:		Gefunden:
Ca	14,81	14,90 %

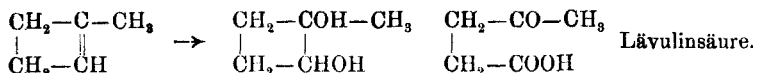
Demnach haben wir es hier mit Lävulinsäure zu tun, die sich fast ausschließlich bei der Oxydation der niedrigsiedenden Fraktion bildet. Die geringe Beimengung von Bernsteinsäure läßt sich durch Verunreinigung mit Methylencyklobutan, oder aber noch einfacher durch weitere Oxydation der Lävulinsäure zu Bernsteinsäure erklären. Es stellt folg-

lich die niedrigsiedende Fraktion Methylcyklobutan vor, dessen Konstitution durch die Formel



ausgedrückt wird.

Den Verlauf der Oxydation kann man durch folgendes Schema ausdrücken:



Da aber der zweite Kohlenwasserstoff Gustavsons mit der niedrigsiedenden Fraktion identisch ist, so ist auch er als Methylcyklobutan anzusprechen.

Demnach besteht das Kohlenwasserstoffgemisch Gustavsons, wie solches die Oxydation dartut, aus dem mit dem zweiten, von Gustavson Äthylidentrimethylen genannten Kohlenwasserstoff identischen Methylcyklobutan und Methylencyklobutan (im Verhältnis 1:2):



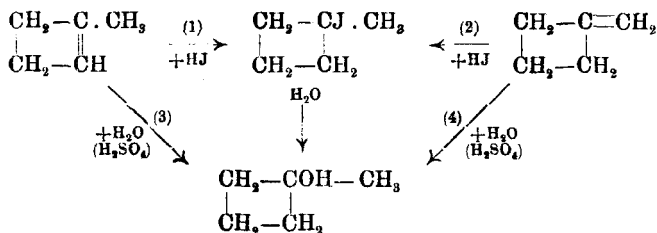
3. Oxydation des tertiären Alkohols.

Zuerst ist dieser Alkohol von Gustavson, später auch von Demjanow dargestellt und untersucht worden. Schon Gustavson hatte für ihn vier verschiedene Darstellungsweisen aus demselben Kohlenwasserstoff gefunden. Daraus ist ersichtlich, daß bei seiner Darstellung keinerlei Isomerisationserscheinungen im Spiele sind, es sei denn, daß man in allen vier Fällen Isomerisation annähme, was unwahrscheinlich ist. Somit müßte sich aus der Konstitution dieses Alkohols auch diejenige der Kohlenwasserstoffe bestimmen lassen. Es haben denn auch Gustavson und späterhin Demjanow¹⁾ ihn der Oxydation unterworfen; doch gelang es keinem von beiden, hierbei irgendwelche Zwischenprodukte oder Säuren zu fassen, die einen Schluß auf seine Konstitution erlaubt hätten.

Nachdem es mir gelungen war, die Konstitution der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe durch Oxydation fest-

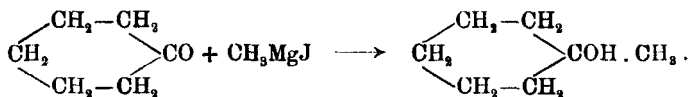
¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 509 (1911); 45, 176 (1913).

zustellen, war ich zu dem Schlusse gekommen, daß die Konstitution des Alkohols sich aus dem Schema seiner Darstellung erklären ließe:



Um in seinen Oxydationsprodukten wenigstens Hinweise auf eine derartige Konstitution zu finden, wurde der Oxydationsverlauf aufs Tunlichste gemäßigt.

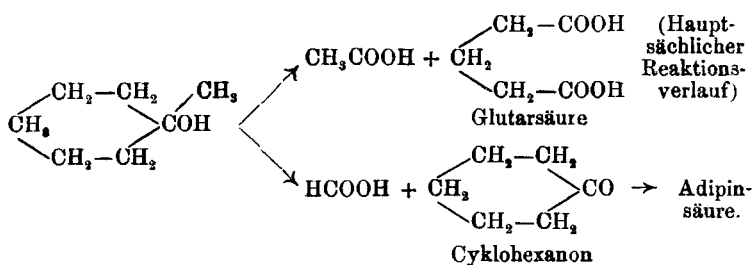
Da mir der Oxydationsverlauf derartig konstituierter Alkohole nicht bekannt war, so studierte ich vorläufig die Oxydation eines Alkohols von analoger Konstitution, nur aber mit sechsgliedrigem Ring; der Alkohol wurde in folgender Weise dargestellt:



Es wurden 22 g Methylcyklohexanol [Kp. 154°—156° (759 mm)] und 72,16 g KMnO_4 , gelöst in 1804 g H_2O (4%), verwendet. Die Oxydation wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt und dauerte, unter häufigem Umschütteln, über 2 Wochen (aller Alkohol befand sich in Lösung). Die Mn-Oxyde wurden hierauf abgenutzt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde, um unangegriffenen Alkohol und flüchtige Oxydationsprodukte zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt, die hierbei erhaltene obere Flüssigkeitsschicht abgehoben und mit Semicarbazid geschüttelt, wodurch ein sehr geringer Niederschlag vom Semicarbazon des Cyklohexanons, Schmp. 166°, entstand. Die Pottaschelösung mit H_2SO_4 angesäuert und nochmals mit Wasserdampf abgeblasen; im Destillat wurde gefunden: Ameisensäure (Schwärzung von Ag_2CO_3) und Essigsäure, deren Salz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, 64,57% Ag lieferte; berechnet 64,64%.

An nichtflüchtigen Säuren wurden im Ätherauszug gefunden: Adipinsäure (wenig), Schmp. 149°, und Glutarsäure (Schmp. 93°—94°). Der wäßrige Extraktionsrückstand wurde neutralisiert und mit CaCl_2 gefällt, der Niederschlag mit verdünnter HCl ausgewaschen; hierbei ging das Ca -Salz der Oxalsäure in Lösung. Diese wurde mit KOH neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und nochmals mit CaCl_2 gefällt.

Aus dem obigen ist zu ersehen, daß die Oxydation dieses Alkohols den folgenden Verlauf nimmt:



Oxydation des aus dem Gustavsonschen Kohlenwasserstoff dargestellten tertiären Alkohols.

19 g Alkohol (Frakt. 116°—119°) wurden wie oben, jedoch mit verdünnterer (2,6%) KMnO_4 -Lösung (26,26 g KMnO_4), der Oxydation unterworfen. Dieselbe dauerte 2 $\frac{1}{2}$ Wochen. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde die unfiltrierte Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt und mit Äther erschöpft. Der Äther wurde vorsichtig abdestilliert und der Destillationsrückstand, der viel unveränderten Alkohol enthielt, mit essigsaurem Semicarbazid behandelt. Nach langem Schütteln fiel ein weißer Niederschlag aus, der umkristallisiert den Schmp. 201° zeigte, folglich das Semicarbazon des Cyklobutanons war. Die nach dem Abblasen hinterbliebene Flüssigkeit wurde filtriert, eingeeengt, mit H_2SO_4 angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpft. In der wäßrigen Lösung wurde Oxalsäure gefunden.

Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther verjagt, der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat wurden Ameisensäure (Schwärzung von Ag_2CO_3) und Essigsäure gefunden.

Analyse des Silberacetates.

0,1004 g gaben 0,0648 g Ag.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$:

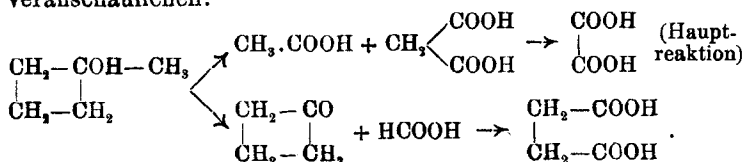
Ag 64,66

Gefunden:

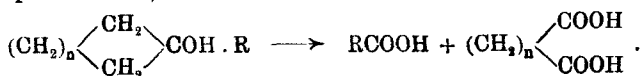
64,54 %.

Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann der Äther abdestilliert. Der krystallinische Destillationsrückstand wurde zweimal mit $CHCl_3$ behandelt, wobei er teilweise in Lösung ging. Das Ungelöste erwies sich nach dem Schmp. 182° und dem durch Erhitzen mit CH_3COCl erhaltenen Anhydrid, Schmp. 118° , als Bernsteinsäure. Im chloroformlöslichen Anteil wurde nach dem Umkrystallisieren Malonsäure erkannt (Schmp. 132° , Verwandlung in Essigsäure beim Erhitzen).

Die Bildung dieser Produkte läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



So verläuft denn die Oxydation beider tertiären Alkohole in durchaus analoger Weise und es ist anzunehmen, daß die Oxydation solcher Alkohole in zwei Richtungen, hauptsächlich aber in der Weise verläuft, daß das Ringsystem gleichzeitig zu beiden Seiten des tertiären Kohlenstoffatoms aufgespalten wird, nämlich:



Der Tetramethylenring in den Kohlenwasserstoffen Gustavsons findet also auch, trotz der geringen Menge Cyclobutanon, durch die Oxydation dieses Alkohols seine Bestätigung.

4. Darstellung von Äthylcyclopropan und Methylcyclobutan.

Nachdem die Konstitution der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe durch die Oxydation festgestellt war, erschien es von Wichtigkeit, das Äthylcyclopropan und das Methylcyclo-

butan synthetisch darzustellen, um sie mit dem Hydrierungsprodukt der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe vergleichen zu können.

Das Äthylcyklopropan stellte ich nach Kishner¹⁾ dar aus Acetyltrimethylen, welches seinerseits nach Lipp²⁾ aus Acetylpropylalkohol hergestellt wurde. Die Konstanten dieses Alkohols sind nach meinen Untersuchungen die folgenden:

Kp. 116° – 118° (83 mm). Bestimmung des spez. Gewichts:

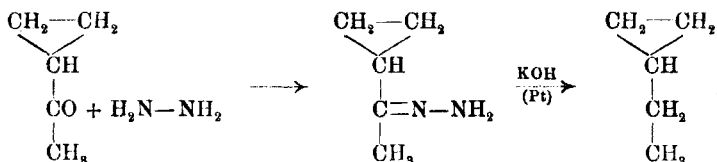
Gewicht H_2O bei $4^{\circ} = 1,0026$ g.

„ des Alkohols bei $20^{\circ} = 1,0097$ g; $d_4^{20} = 1,0071$.

„ „ „ „ $16^{\circ} = 1,0153$ g; $d_4^{16} = 1,0126$; $n_D^{16} = 1,44146$.

„ „ „ „ $0^{\circ} = 1,0267$ g; $d_4^0 = 1,0240$; nach Lipp
 $d_0^0 = 1,01586$.

Der Reaktionsverlauf nach Kishner ist in diesem Falle der folgende:



Über die Konstitution des Acetyltrimethylens bestehen keinerlei Zweifel, seit dieselbe durch Wagner³⁾ vollkommen sicher bewiesen worden ist.

Da nun auch die Kishnersche Reaktion, nämlich der Übergang vom Azin zum Kohlenwasserstoff, eine normal verlaufende Reaktion ist, so muß der aus dem Acetyltrimethylen erhaltene Kohlenwasserstoff als Äthyltrimethylen angesprochen werden.

Seine physikalischen Konstanten sind, nach zweimaliger Destillation über Na, die folgenden: Kp. $36\frac{1}{2}^{\circ}$ – 37° (755 mm).

Gewicht (in g) des Kohlenwasserstoffs bei $0^{\circ} = 0,7069$; $d_4^0 = 0,7055$.

„ „ „ „ $18,25^{\circ} = 0,6884$; $d_D^{18,25} = 0,6866$;
 $n_D^{18,25} = 1,37973$.

„ H_2O bei $4^{\circ} = 1,0026$; Ber. $MR^2 = 23,02$; Gef. $MR^2 = 23,61$.

Analyse:

0,1072 g gaben 0,3360 g CO_2 und 0,1370 g H_2O .

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. in einer Reihe von Abhandlungen in den Jahren 1911 und 1912.

²⁾ Ber. 22, 1207 (1889).

³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 261 (1898).

Berechnet für C_5H_{10} :		Gefunden:
C	85,71	85,48 %
H	14,29	14,20 „

Die Gewinnung des Methylcyklobutans ist, im Gegensatz zu der des Äthylcyklopropan, vielfach versucht worden; einige Autoren glaubten es auch dargestellt zu haben.

Die erste hierauf bezügliche Arbeit erschien 1882. Perkin und Colman¹⁾ haben einen Kohlenwasserstoff hergestellt, indem sie auf das in Toluol gelöste Dibromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, fein zerteiltes metallisches Na einwirken ließen. Doch haben sie nur seinen Kp. 39° — 42° angegeben. Ferner nahm Aschan²⁾ an, daß er bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf die Amylene des Fuselöles entstehe. Engler und Routala³⁾, die die Untersuchung Aschans wiederholten, mit Amylenen, die nach Wurtz-Eltekoff dargestellt waren, fanden in der entsprechenden Fraktion nur normales Pentan. Desgleichen konnten Engler und Halmai⁴⁾ bei der Zersetzung von Zylinderöl unter dem Einfluß von hohem Druck und hoher Temperatur in der zwischen 30° — 40° siedenden Fraktion keinen cyklischen Kohlenwasserstoff finden. Ebenso konnten in den Arbeiten Ipatiew⁵⁾ über Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe keinerlei Cyklobutanderivate in den niedrigsiedenden Fraktionen konstatiert werden. Zelinsky und derselbe in Gemeinschaft mit Lisitzin⁶⁾ wollen diesen Kohlenwasserstoff in Händen gehabt haben. Endlich versuchte Demjanow⁷⁾ die Darstellung von Methycyklobutan aus Cyklobutylcarbinol.

Ich habe die Arbeit von Perkin und Colman unter Einhalten der angegebenen Bedingungen wiederholt, nur daß ich an Stelle von Toluol Xylol verwendete. Die Hauptfraktion siedete bei 38° — $39,5^{\circ}$ (die äußeren Temperaturgrenzen der Destillation $35,5^{\circ}$ — $40,5^{\circ}$); $d_4^{20} = 0,6637$; reagiert energisch mit HNO_3 und mit Br_2 ; $C(NO_2)_4$ gibt dunkelgelbe Färbung, was auf eine doppelte Bindung hinweist. Es erwies sich, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Gemisch von n-Penten, Piperlylen (durch

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 201 (1888).

²⁾ Ann. Chem. 324, 26 (1909).

³⁾ Ber. 42, 4616 (1909).

⁴⁾ Ber. 43, 401 (1910).

⁵⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 1420, 1436 (1911).

⁶⁾ Ebenda 41, 324 (1909).

⁷⁾ Ebenda 42, 842 (1910).

das Tetrabromid identifiziert) und Penten, welches letztere durch das Dibromid und die Bildung von Bernsteinsteinsäure bei der Oxydation mit HNO_3 identifiziert wurde. Das Dibromid für diese und die folgende Arbeit stellte ich aus γ -Pentylenglykol her.

Das γ -Pentylenglykol wurde durch Einwirkung von Na-Amalgam auf wäßrigen Acetylpropylalkohol im CO_2 -Strome erhalten.¹⁾ Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit K_2CO_3 gesättigt; da das Glykol dadurch nur sehr unvollständig abgeschieden wird und auch in Äther nur sehr wenig löslich ist, so wurde dasselbe mit Alkohol aus der Pottaschelösung ausgezogen. Das Glykol, destilliert bei 20 mm Druck, zeigt folgende Eigenschaften:

Kp. $133\frac{1}{2}$ — 134° (30—32 mm).
 $d_4^0 = 1,0021$; Gewicht des Glykols bei $0^\circ = 2,0309$ g.
 $d_4^{16,8} = 0,9960$; " " " " $16,8^\circ = 2,0165$ g.
 " " H_2O " $4^\circ = 2,0246$ g.
 $n_D^{16,8} = 1,44388$. $\text{MR}^2 = 28,45$; ber. $\text{MR}^2 = 28,34$.

Das 1,4-Dibrompentan, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, wurde erhalten durch vierstündiges Erhitzen eines Gemisches des Glykols mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigten HBr auf 125° — 130° im zugeschmolzenen Glasrohre. Ausbeute 77—80% Dibromid. Langes Erhitzen ist nach Lipp²⁾ unnötig. Es siedet unter 20 mm Druck sehr konstant bei 91° — 93° (mit minimaler Zersetzung). Seine Konstanten sind folgende:

$d_4^0 = 1,6983$; Gewicht des Dibromids bei $0^\circ = 1,7027$ g.
 $d_4^{17,2} = 1,6731$; " " " " $17,2^\circ = 1,6775$ g.
 " " H_2O " $4^\circ = 1,0026$ g.
 $n_D^{17,2} = 1,50911$. $\text{MR}^2 = 41,036$; ber. $\text{MR}^2 = 40,82$.

Die Einwirkung von Zn-Staub auf 1,4-Dibrompentan (85 g), in 75 Prozent Alkohol gelöst, lieferte statt Methylcyclobutan reinstes n-Pentan (7 g), welches mit Eiswasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet gleich bei der ersten Destillation über metallisches Na vollkommen konstant bei $35,3^\circ$ (745 mm) übergang. Der Reaktionsverlauf war ein sehr langsamer gewesen (12 Stunden bei 80° — 85°); dieses stimmt ganz mit den

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 51, 836 und Ber. 22, 2567 (1889).

²⁾ Ber. 22, 2570 (1889).

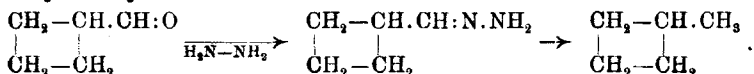
Beobachtungen Gustavsons und Demjanows¹⁾ überein, nach denen die Reaktionsenergie in dem Maße abnimmt, als die Br-Atome weiter voneinander entfernt sind.

Brom wird durch den Kohlenwasserstoff nicht sofort entfärbt. Reduktion von KMnO_4 kann nach Ablauf einer Viertelstunde beobachtet werden, doch ist dieselbe auch nach zwölf Stunden noch nicht beendet. Mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ wird keine Färbung erhalten. Die physikalischen Konstanten sind die folgenden:

$$\begin{aligned} d_4^{20} &= 0,6473; \text{ Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei } 0^\circ = 3,2310 \text{ g.} \\ d_4^{18} &= 0,6302; \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 18^\circ = 3,1457 \text{ g.} \\ &\quad \quad \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 4^\circ = 4,9909 \text{ g.} \\ n_D^{18} &= 1,36007. \quad \text{MR}^2 = 25,225; \text{ für } \text{C}_5\text{H}_{12} \text{ ber. } \text{MR}^2 = 25,29. \end{aligned}$$

Die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Xylol-lösung des Dibromids verlief ebenso langsam, obgleich die Lösung fast bis zum Sieden erhitzt wurde (7 Stunden bei 132° bis 137°). Erhalten wurde ganz wenig Kohlenwasserstoff, der innerhalb sehr weiter Grenzen übergang (30° bis über 70°). Er erwies sich als ein Gemisch eines gesättigten mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Darstellung des Methylcyklobutans nach Kishner. Diese Methode erwies sich auch hier, wie schon beim Äthylcyklopropan, als sehr brauchbar und ergab bedeutend höhere Ausbeuten. Es wurde aber statt des Ketons der Cyclobutylaldehyd verwendet:



Aus dem Aldehyd wurden nach Kishner unter denselben Bedingungen, wie sie beim Äthylcyklopropan angegeben sind, ca. $1\frac{1}{2}$ g Methylcyklobutan erhalten. Kp. $36^\circ-36\frac{1}{2}^\circ$ (755 mm).

$$\begin{aligned} d_4^{20} &= 0,7118; \text{ Gewicht des Methylcyklobutans bei } 0^\circ = 0,3571 \text{ g.} \\ d_4^{18} &= 0,6950; \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 18^\circ = 0,3487 \text{ g.} \\ &\quad \quad \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 4^\circ = 0,5017 \text{ g.} \\ n_D^{18} &= 1,38473. \quad \text{MR}^2 = 23,588; \text{ ber. } \text{MR}^2 = 23,02. \end{aligned}$$

Inkrement 0,57. Nach Angaben von S. W. Lebedew²⁾ für viergliedrigen Cyklus im Mittel 0,60.

Bestimmung der Dampfdichte.

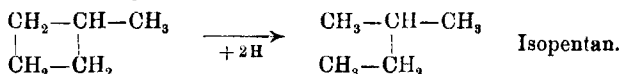
0,0350 g Substanz. Volum der verdrängten Luft 12,0 ccm bei 18° und 750 mm. Für C_5H_{10} berechnet $M = 70,08$; gefunden $M = 70,63$.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21, 344 (1889).

²⁾ Ebenda 45, 1388 (1913).

KMnO_4 -Lösung und Brom werden durch Methylcyklobutan nicht entfärbt; es reagiert nicht mit HJ und gibt mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ keine Gelbfärbung. Sein Geruch gleicht dem des Chloroforms ohne Beimischung von Benzingeruch. Beim Durchleiten mit überschüssigem H_2 durch ein Röhrchen, in dem sich mit Ni gepudertes Asbest befand, das vorher hier reduziert worden war, ging das Methylcyklobutan bei 205° in Isopentan über; dieses siedete bei $30^\circ\text{--}33^\circ$; $d_4^{18} = 0,6319$ und roch benzinartig; der Chloroformgeruch war verschwunden.

Es erfolgt also die H_2 -Anlagerung an das Methylcyklobutan, sowie auch bei den Trimethylenverbindungen (Kishner)¹⁾, an die höchst hydrierten Kohlenstoffatome.



5. Reduktion der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe.

Die ersten hierauf bezüglichen Versuche führte Gustavson selbst aus, indem er auf verschiedene Weise das Jodür derselben der Reduktion unterwarf. Später versuchte Demjanow²⁾ die Einwirkung von Zn und Eisessig gleicherweise auf das Jodür, welches aus dem tertiären Alkohol hergestellt war. In beiden Fällen waren die Ausbeuten nur gering. Beide Autoren sahen den hierbei erhaltenen Kohlenwasserstoff für ein Trimethylenderivat an. Zelinsky³⁾ hat dann als Erster die katalytische Reduktion des Kohlenwasserstoffes selbst versucht. Hierauf hatte ich⁴⁾ und gleichfalls Demjanow⁵⁾ ihn durch Hydrierung in den cyclischen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} übergeführt, mit Ausbeuten, die sich den theoretischen näherten. Als Katalysator benutzte Demjanow Pt, welches nach Loew bereitet war. Endlich haben Zelinsky und Schtscherbak⁶⁾ bei Anwendung von Pd und Ni denselben Kohlenwasserstoff in der Kälte und bei gewöhnlichem Druck erhalten.

Wie die anderen Autoren benutzte ich ursprünglich zur Reduktion das „Gustavsonsche Gemisch“, da die Zerlegung desselben in zwei Kohlenwasserstoffe in eine spätere Zeit fiel. Die Reduktion führte ich im Ipatiewschen Apparat aus bei H_2 -Druck von 30—40 Atm. in Gegenwart von PdCl_2 (Skita und Ritter⁷⁾) unter Kühlung mit Eiswasser.

Im folgenden sind die von mir erhaltenen Daten für das durch Anlagerung von 2H an das Gustavsonsche Kohlen-

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 174 und 855 (1912).

²⁾ Ebenda **43** (1911); **45**, 180 (1913).

³⁾ Ebenda **41**, 719 (1909); **44**, 275, 1871, 1880 (1912).

⁴⁾ Ebenda **44**, 469 (1912).

⁵⁾ Ebenda **45**, 182 (1913).

⁶⁾ Ebenda **44**, 275, 1881 (1912).

⁷⁾ Ber. **43**, 3392 (1910).

wasserstoffgemisch mit denen anderer Autoren zusammengestellt und die Zahlen für Methylcyklobutan und Äthylcyklopropan hinzugefügt. Die Reihenfolge der verschiedenen Angaben in der Tabelle entspricht ihrer Annäherung an die für Methylcyklobutan gefundenen Zahlen.

	Kp.	Volumgewicht	Refraktionskoeffizient	MR ³ gef.
Gustavson	34°—36°			
Demjanow (aus dem Jodür)	34°—35° (753 mm)	$d_0^0 = 0,6973$ $d_4^0 = 0,6971$ $d_4^{17} = 0,6805$	$n_D^{17} = 1,3814$	23,91
Zelinsky (Pd)	34°—35° (korr.)	$d_4^0 = 0,6975$ $d_4^{20} = 0,6784$	$n_D^{20} = 1,3780$	23,79
(Ni)	34,5°—35,5°	$d_4^0 = 0,6969$	$n_D^{30} = 1,3780$	
Philipow (PdCl ₂)	36°—36,5° (760 mm)	$d_4^0 = 0,7122$ $d_4^{18} = 0,6956$	$n_D^{18} = 1,3849$	23,60
Demjanow (Pt)	35°—36° (753 mm)	$d_4^0 = 0,7135$ $d_4^{15} = 0,6976$ $d_4^{18} = 0,6950$ $d_4^{20} = 0,6931$	$n_D^{15} = 1,3886$ $n_D^{18} = 1,3846$ $n_D^{20} = 1,3836$	23,58
Methylcyklobutan	36°—36,5° (755 mm)	$d_4^0 = 0,7117$ $d_4^{18} = 0,6950$	$n_D^{18} = 1,3847$	23,59
Äthylcyklopropan	36,5°—37° (755 mm)	$d_4^0 = 0,7055$ $d_4^{18\frac{1}{4}} = 0,6866$	$n_D^{18\frac{1}{4}} = 1,3797$	23,61

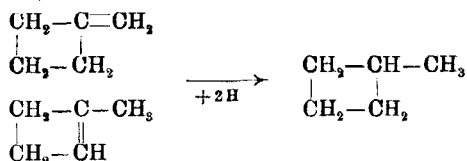
Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß der fragliche Kohlenwasserstoff nicht Äthylcyklopropan sein kann; seine Konstanten fallen dagegen in auffälliger Weise mit denen des Methylcyklobutans zusammen. Die niedrigen Zahlenwerte, die Zelinsky erhalten hatte, erklären sich durch Beimengung erheblicher Mengen Isopentan, als weiteren Reduktionsproduktes.

Den ersten Anstoß zur Annahme eines Tetramethylenringes in Gustavsonschen Kohlenwasserstoff gab mir der folgende Versuch. Das Reduktionsprodukt leitete ich bei 326° über Al₂O₃. Wäre im Molekül ein Trimethylenring vorhanden, so sollte man nach den Versuchen von Ipatiew und Huhn¹⁾, nach denen beim Trimethylen und beim 1,1-Dimethyltrimethylen

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 603 (1903).

leicht Ringspaltung eintritt, wobei Propylen, bzw. Trimethyl-äthylen entsteht, erwarten, daß auch in diesem Fall das gleiche eintreten würde unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Dagegen blieb der Kohlenwasserstoff gesättigt, trotzdem die Durchleitung eine überaus langsame war (10 g in 3 Stunden) und behielt auch alle seine Eigenschaften, wie Kp., Volumgewicht und Refraktionskoeffizient bei. Es ist klar, daß ein Trimethylenring solchen Isomerisationsbedingungen nicht standgehalten hätte.

Da der Gustavsonsche Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Methylencyklobutan und Methylcyklobuten vorstellt, das Hydrierungsprodukt dieses Gemisches aber ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, nämlich Methylcyklobutan ist, wie solches aus dem Obigen ersichtlich, so ergeben augenscheinlich beide Komponenten des Gemisches bei der Hydrierung ein und dasselbe Produkt, nämlich



Hierdurch wird es auch erklärlich, wie ein in weiten Grenzen (7°) siedendes Gemisch ein in sehr engen Grenzen siedendes Reduktionsprodukt ergeben konnte.

So geben denn alle in dieser Abhandlung enthaltenen Beobachtungen eine eindeutige Lösung der Frage in dem Sinne, daß die Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe zwei Isomere, nämlich Methylencyklobutan und Methylcyklobuten vorstellen.

Diese Untersuchung ist im Laboratorium des Herrn Prof. W. Ipatiew ausgeführt worden. Die endgültige Lösung der behandelten Frage habe ich schon am 12. September 1913 (a. St.) der Russischen physiko-chemischen Gesellschaft vorgelegt, und ein Bericht darüber ist in den Sitzungsprotokollen dieser Gesellschaft abgedruckt.¹⁾ Trotzdem ist in den „Berichten“ eine Arbeit (vom 1. Mai 1914) von A. Faworsky und W. Batalin²⁾ erschienen, in welcher dieselbe Frage bloß auf Grund der Oxydationsergebnisse entschieden wird; hierbei erwähnen die genannten Autoren nicht, daß die Frage schon vor ihnen von mir gelöst worden ist.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 45, 1464 (1913). Ebenda 44, 464 (1912); 45, 364, 1865 (1913); 46, 174 (1914).

²⁾ Ber. 47, 1648 (1914). „Über das Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen von Gustavson.“