

Die Sauerstoffübertragung, welche man wohl passend mit dem Namen der »mittelbaren« Oxydation (statt des von Kessler benutzten der »inducirten« Oxydation) bezeichnet, erscheint der mehrfach untersuchten Chlorübertragung analog. Wie das Eisenchlorid sein Chlor an den Wasserstoff der zu chlorirenden organischen Substanz abgibt und es durch bis dahin freies Chlor (oder Brom) ersetzt¹⁾, so betheiligt sich auch das Sauerstoff übertragende Salz an dem Vorgange, indem es die schweflige Säure oxydiert und sich dafür am freien Sauerstoffe schadlos hält.

Auffällig bleibt freilich, wenigstens auf den ersten Blick, die so oft beobachtete Thatsache, dass der leichter oxydirbare, also mit grösserer Verwandtschaft zum Sauerstoff (oder Chlor etc.) begabte Stoff von dem schwieriger oxydablen, also eine geringere Affinität besitzenden, reducirt wird. Aber diese Schwierigkeit ist eine künstlich erschaffene. Sie wird erzeugt durch die landläufige, aber unnötige Vorstellung, dass es sich hier um einen Wettstreit von Anziehungskräften handle. Von ihr ausgehend kann man freilich nicht wohl verstehen, wie die schweflige Säure das Manganoxydsalz reduciren könnte, obschon sie den Sauerstoff schwächer anzieht, als das Manganoxydsalz dies vermag. Giebt man aber diese Attractionstheorie auf, so hat man keine Schwierigkeit sich vorzustellen, dass es Stoffe gibt, an welche der Sauerstoff oder das Chlor sehr leicht hinantritt, um sie ebenso leicht wieder zu verlassen.

Tübingen, 3. November 1887.

623. Giacomo Ciamician: Ueber die Tetrabromide des Pyrrolyens.

(eingegangen am 10. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Magnaghi erhielt ich vor ungefähr zwei Jahren bei der Destillation des Trimethylpyrrolidylammonium-jodids mit Kalihydrat einen Kohlenwasserstoff C_4H_6 , der von uns Pyrrolylen²⁾ genannt wurde:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1885, 281, 192.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2079.

Später zeigten wir, dass dieses Butin¹⁾ identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff, den Henninger bei der Destillation des Erythrins mit Ameisensäure erhielt. Dem Pyrrolylen muss daher die folgende Constitution zukommen: $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Beim Einwirken von Brom auf diesen Kohlenwasserstoff beobachteten wir die Bildung zweier Tetrabromverbindungen, die eine bei 118—119°, die andere bei 39—40° schmelzend. Die erstere war schon von Henninger erhalten und näher beschrieben worden. Bei der Analyse der beiden Verbindungen erhielten wir übereinstimmende Zahlen:

Verbindung vom Schmp. 118—119°. Verbindung vom Schmp. 39—40°.

C	13.00 ³⁾	13.03 ²⁾	13.12 ³⁾	13.00 ³⁾	12.90 ³⁾	pCt.
H	1.81	1.85	1.72	1.75	1.68	»
Br	85.54	85.45	85.67	—	—	»

die zur Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ führten, welche verlangt:

C	...	12.90 pCt.
H	...	1.60 »
Br	...	85.56 »

Nach den Versuchen von Hofmann und denen von Magnanini⁴⁾ giebt auch das Piperylen, C_5H_8 , beim Behandeln mit Brom zwei verschiedene Tetrabromide von der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$.

In den »Bulletins de la société chimique de Paris« vom 5. Juli 1887 finde ich nun eine Arbeit der HHrn. E. Grimaux und C. Cloëz betitelt: »Sur les dérivés de érythrène«, in welchem dieselben zeigen, dass das Butin aus dem comprimirten Leuchtgas identisch ist mit dem aus dem Erythrit, da es dieselbe Tetrabromverbindung giebt. Dieses Tetrabromid verwandelt sich durch die Destillation bei einer Temperatur von 260—270° in eine bei 37.5° schmelzende Verbindung, die identisch sei mit dem von Ciamician und Magnaghi beschriebenen Körper.

Aus dieser interessanten Thatsache, welche die Isomerie der beiden in Rede stehenden Körper beweist, ziehen indessen die HHrn. Grimaux und Cloëz Folgerungen, die mich angehen, und die ungenau sind, zum Theil wohl desshalb, weil beide Herren nicht mit genügender Aufmerksamkeit unsere oben erwähnte Arbeit durchgelesen haben.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 569.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2079.

³⁾ Diese Berichte XIX, 569.

⁴⁾ Gazz. chim. ital. XVI, 390.

Die HHrn. Grimaux und Cloëz schreiben:

M. M. Ciamician et Magnaghi ont déjà isolé ce composé (das bei 39—40° schmelzende Tetrabromid, von dem sie den Schmelzpunkt bei 37.5° angeben) dans des conditions qui ne leur ont permis d'établir sa formule; ayant obtenu au moyen du pyrrol un hydrocarbure, le pyrrolène C_4H_6 , qui leur paraissait identique avec l'érythrène d'Henninger; ils ont préparé celui-ci pour le comparer au pyrrolène, et ils ont trouvé que les deux hydrocarbures fournissent le même tétrabromure; mais en voulant purifier le tétrabromure d'érythrène par distillation, ils ont rencontré un corps fusible à 39—40°, qui leur a paru être, soit un isomère $C_4H_6Br_4$, soit un corps $C_4H_4Br_4$ (in der Abhandlung steht $C_4H_4Br_6$; wohl ein Druckfehler). Ces chimistes n'ont pas vu que le composé ne provient pas de la réduction de l'érythrone, mais qu'il prend naissance par transformation isomérique du tétrabromure d'érythrène.

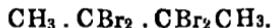
Um endgültig die Frage zu entscheiden, ob das Pyrrolylen oder Erythren C_4H_6 bei der Behandlung mit Brom gleichzeitig zwei isomere Tetrabromide, wie es mir wahrscheinlich erscheint, giebt, oder ob sich das im Anfang gebildete vom Schmelzpunkt 118—119° schon durch gelinde Wärme in das andere Isomere verwandelt, dazu sind weitere Untersuchungen nöthig, die ich für den Augenblick wegen Stellungveränderung zu unternehmen verhindert bin. Ich behalte mir jedoch dieses Studium vor; für heute möchte ich nur noch die HHrn. Grimaux und Cloëz auf einige Ungenauigkeiten, mit der sie unsere oben erwähnte Arbeit citiren, aufmerksam machen.

Ohne Gewicht legen zu wollen auf den etwas dunklen Sinn des oben angeführten Satzes: »Ciamician et Magnaghi ont déjà isolé ce composé dans des conditions qui ne leur ont permis d'établir sa formule« muss ich den HHrn. Grimaux und Cloëz bemerken, dass Magnaghi und ich die in Rede stehende Verbindung vollständig analysirt haben (siehe obige Analysen), während sie nur das Brom darin bestimmten, und dass ihre Analysen wie die unseren nicht dazu dienen können, vollständig die Formel $C_4H_4Br_4$, die ich übrigens für unwahrscheinlich halte, auszuschliessen. Wichtiger sind die folgenden Bemerkungen, auf die ich besonders die Aufmerksamkeit der HHrn. Grimaux und Cloëz lenken möchte.

Ciamician und Magnaghi erhielten beim Durchleiten des Butins, sowohl aus Erythrit wie auch aus Pyrrolidin, durch Brom und nach Verjagen des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade in beiden Fällen ein halbfestes Product, das mit Petroleumäther behandelt wurde. In diesem Lösungsmittel blieb das erwähnte Henninger'sche Tetrabromid fast unlöslich zurück. Durch freiwilliges

Verdunsten der Petroleumäther-Lösung wurde eine ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch erhalten, die augenscheinlich von dem bei 118—119° schmelzenden Tetrabromid verschieden war. Der flüssige Theil des bromirten Products, aus Erythrit erhalten, wurde von uns durch Destillation bei verminderter Druck bei einer Temperatur von 195—198° gereinigt, der aus dem Pyrrolidin stammende hingegen wurde von selbst, während der Sommerferien in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt, fest. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Producte sind unter einander völlig gleich; beide schmelzen bei 39—40°. Ich glaube desshalb, dass das Pyrrolylen mit Brom direct zwei verschiedene isomere Tetrabromide bildet, weil man sonst annehmen müsste, dass die Umwandlung des höher schmelzenden in das niedriger schmelzende schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade statt habe, was möglich, indessen noch nicht bewiesen ist.

Zuletzt möchte ich noch bemerken, dass mir die Erklärung der Isomerie der beiden Tetrabromide, die die HHrn. Grimaux und Cloëz geben, nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Sie schreiben dem bei 37.5° schmelzenden Körper folgende Constitution zu:



Ich glaube, dass es sich hier um einen Isomeriefall handelt, der analog ist dem der beiden Bibrombernsteinsäuren und der inaktiven Weinsäure und der Traubensäure¹⁾.

CH_2Br	COOH	COOH
CHBr	CHBr	CHOH
CHBr	CHBr	CHOH
CH_2Br	COOH	COOH

Wenn den Hrn. Grimaux und Cloëz im Verlaufe ihrer interessanten Untersuchungen die Synthese des Erythrins gelingt, dürften sie wahrscheinlich aus den beiden isomeren Tetrabromiden zwei Körper von der Constitution des Erythrins erhalten, entsprechend der inaktiven Weinsäure und der Traubensäure.

Roma, Istituto chimico, den 24. October 1887.

¹⁾ Siehe auch J. H. van 't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam 1887, S. 57.