

Erhitzt man 2 g dieser Substanz mit 8 g conc. wässrigem Ammoniak bei 110° 3—4 Stunden, so resultirt klare Lösung, aus der in bekannter Weise das Methyl-Aethyl-Melamin isolirt wird. In gereinigtem Zustande hat es genau dieselben Eigenschaften, wie das auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltene, schon beschriebene Methyl-Aethyl-Melamin, sodass auch hier an der Identität nicht zu zweifeln ist.

93. S. Tanatar: Zur Frage betreffs der Umwandlung des Trimethylens in Propylen.

(Eingegangen am 13. März.)

Im Jahre 1896 habe ich gefunden, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht¹⁾. Nun erschien am Ende des vorigen Jahres eine Untersuchung dieser Frage von den HHrn. B. Menshutkin und A. Wolkoff²⁾. Die Verfasser behaupten, dass reines Trimethylen durch Wärme allein in Propylen nicht übergeht, und erklären meine Resultate dadurch, dass das von mir angewandte, nach Gustavson's Vorschrift dargestellte Trimethylen von vorn herein viel Propylen enthielt. Die Autoren haben nämlich gefunden, dass ungereinigtes Trimethylen 13—39.5 pCt. Propylen enthält, je nach dem Wassergehalte des bei der Darstellung angewandten Alkohols. Es wäre kein Wunder in solchem Trimethylen das Propylen wiederzufinden. Ist aber die Methode der Verfasser, den Propylengehalt des Trimethylens zu bestimmen, einwurfsfrei? Nach meinen Beobachtungen glaube ich, dass die Verfasser den Propylengehalt nach ihrer Methode viel zu hoch geschätzt haben. Uebrigens haben die Autoren selbst jüngst einen Umstand gefunden³⁾, der die quantitative Bestimmung des Propylens nach ihrer Methode unzuverlässig macht. Sie haben nämlich gefunden, dass bei Anwendung von Wasser statt Alkohol zur Darstellung des Trimethylens viel Propan gebildet wird und dass Propan mit Brom in der Eiskälte Propylenbromid bildet. Indessen haben die Autoren bei der Berechnung des Propylengehaltes nach der Quantität des Propylenbromids angenommen, dass dieses Bromid nur aus dem Propylen gebildet wird. Bildet sich denn kein Propan bei der üblichen Darstellungsweise des Trimethylens? Auf die Frage über den Gehalt des Trimethylens an Propylen werde ich noch zurückkommen; hier will ich jetzt die Versuche beschreiben, die beweisen sollen, dass Trimethylen durch Einwirkung der Wärme allein in Propylen übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1296.

²⁾ Diese Berichte 31, 3067.

³⁾ Protocoll der Sitzung der Russ. Chem. Gesellschaft, am 7. Januar 1899.

In der citirten Untersuchung habe ich angegeben, dass im letzten Versuche Trimethylen vor dem Erhitzen durch 400 ccm 4-procentiger Chamäleonlösung streichen musste, um von möglicher Weise beigemischtem Propylen befreit zu werden. Die HHrn. Menschutkin und Wolkoff haben aber gefunden, dass dem Trimethylen auch nach dauernder Einwirkung des Chamäleons hartnäckig etwas anhängt, das fortwährend verdünnte Chamäleonlösung entfärbt. Die Verfasser schreiben diese Wirkung dem Propylen zu. Es ist wahr, dass nach dem langsamen¹⁾ Durchleiten des Trimethylens durch 4-procentige Chamäleonlösung das Gas noch die Eigenschaft hat, sehr schwache (0.1-procentige) Chamäleonlösung bei längerer Einwirkung zu entfärben; aber ob dies sicher nur vom Propylengehalt herrührt, konnte ich nicht ermitteln. Jedenfalls enthält ein solches Gas sehr wenig, vielleicht nur Spuren, Propylen. Das schliesse ich aus folgenden Versuchen:

1. 4.5 L des durch Chamäleonlösung gereinigten Gases liess ich ziemlich rasch durch erkaltetes Bromwasser im Dunklen passiren. Darauf wirkte das Gas auf verdünnte Chamäleonlösung garnicht; sogar nach 24 Stunden war gar keine Veränderung des Chamäleons merkbar. Die Menge des Broms im Bromwasser war aber so berechnet, dass diese Menge genügen sollte, um Propylenbromid zu bilden, falls der Gehalt des Gases an Propylen 5 pCt. nicht übersteigen sollte. Nun war thatsächlich beinahe 40 pCt. vom Brom verbraucht, ungeachtet, dass Brom sich nicht nur mit Propylen, sondern auch mit Trimethylen verbindet. Die Menge der gebildeten Bromide war so klein, dass man an Siedepunktsbestimmungen nicht denken konnte.

2. 4.5 L eines ebenfalls mit Chamäleonlösung gereinigten Trimethylens leitete ich direct in Schwefelsäure ein, ohne vorher zu erhitzen. Bei der üblichen weiteren Behandlung zur Abscheidung der Alkohole habe ich nur normalen Propylalkohol bekommen und konnte keine Fraction vom Siedepunkte bis 95° erhalten. Ich muss bemerken, dass ich jetzt wie früher zur Darstellung des Trimethylens nach Gustavson's Vorschrift 95-proc. Alkohol nehme. In dem Seite 1299 (Ber. 29) beschriebenen Versuche habe ich aus 7.2 L ebenso gereinigten Trimethylens 6.5 g Alkohol vom Siedepunkte 81—87° bekommen. Das ist ein Ergebniss, das man nicht dem geringen Propylengehalte des Trimethylens zuschreiben kann.

Doch musste ich ebenso verfahren wie Menschutkin und Wolkoff und das Trimethylen nur dann für rein genug halten, wenn es Chamäleonlösung garnicht angriff. Ein solches Trimethylen

¹⁾ Wie es in dem Seite 1299 (Ber. 29) beschriebenen Versuche selbstverständlich ist.

bekommt man nach Menshutkin und Wolkoff, unter Verlust fast der Hälfte des Gases, indem man Trimethylen durch Brom streichen lässt. Mit dem so gereinigten Trimethylen habe ich zwei Versuche ausgeführt:

1. 9 L Trimethylen hinterlassen nach Reinigung mit Brom 5 L Gas, das 0.1-procentige Chamäleonlösung sogar nach 24 Stunden nicht angreift. 4.5 L dieses Gases wurden erhitzt und unmittelbar durch Schwefelsäure absorbiert. Vor dem Eintritt in die Erhitzungsröhre musste das Gas eine Waschflasche mit 50 ccm 0.1-procentiger Chamäleonlösung, dann ein U-Rohr mit CaCl_2 und KOH passieren. Am Ende der Operation hatte sich die Chamäleonlösung garnicht verändert. Bei der üblichen Behandlung der schwefelsauren Lösung habe ich nach dem Trocknen mit Pottasche $2\frac{1}{2}$ g Alkohol vom Sdp. $81-90^\circ$ erhalten. Die Fraction habe ich mit Chromsäure oxydirt und in den Producten der Oxydation Aceton nachgewiesen.

2. Die HHrn. Menshutkin und Wolkoff sammeln das aus dem Erhitzungsrohre austretende Gas zuerst im Gasometer, um es dann durch Schwefelsäure zu absorbiren. Das habe ich in allen meinen Versuchen vermieden, weil Propylen im Wasser beträchtlich löslich ist: 1 L Wasser löst mehr als $\frac{1}{3}$ L Propylen¹⁾. Darum habe ich es auch in dem B. 29, S. 1299 beschriebenen Versuche vorgezogen, das aus dem Erhitzungsrohre austretende Gas so abzukühlen, wie es dort angegeben ist. Sonst wäre es ja einfacher, das Gas zuerst in einem Gasometer aufzusammeln. Diesmal verfuhr ich aber so, um den Versuchsbedingungen der HHrn. Menshutkin und Wolkoff möglichst nahe zu stehen. Doch habe ich das abfließende Gasometerwasser aufgesammelt. Es wurden auch diesmal 4.5 L mittels Brom gereinigten Trimethylens verarbeitet, die vorgelegten 50 ccm Chamäleonlösung blieben ganz unverändert und doch habe ich 2 g trocknen Alkohol vom Sdp. $81-90^\circ$ erhalten, in dessen Oxydationsproducten Aceton nachgewiesen wurde. Es ist wichtig zu bemerken, dass das im Gasometer aufgesammelte Gas energisch auf Chamäleon einwirkte, während vor dem Erhitzen das Gas Chamäleon garnicht angriff. Das aufgesammelte Gasometerwasser habe ich ausgekocht, das entweichende Gas in Schwefelsäure eingeleitet und Alkohole erhalten, deren flüchtigerer Antheil nach der Oxydation auch Aceton lieferte.

Zuletzt muss ich bemerken, dass in beiden, hier beschriebenen Versuchen, so wie früher, ein dünner Anflug von Kohle im Erhitzungsrohre entstand und daneben einige kleine Tropfen einer öligen gelben Flüssigkeit (Polypropylene?), die in Alkohol und Aether löslich

¹⁾ Beilstein, Handbuch.

in Wasser aber unlöslich ist. Niemals habe ich aber eine Spur von Polyoxymethylen im Erhitzungsrohre aufgefunden. Bei den Versuchen der Hrn. Menschutkin und Wolkoff hat sich Oxymethylen im Erhitzungsrohre abgesetzt; sie glauben daher, dass ich das flüchtige Oxymethylen mit Kohle verwechselt habe. Die HHrn. Menschutkin und Wolkoff erklären die Bildung des Oxymethylens bei ihren Versuchen durch die Beimischung der Luft zum erhitzten Trimethylen. Natürlich trage ich Sorge, das Trimethylen möglichst luftfrei zu bekommen, und verdränge die Luft im Erhitzungsrohre mit Trimethylen vor dem Erhitzen.

Ich glaube, dass die Verschiedenheit meiner Resultate von denen der HHrn. Menschutkin und Wolkoff hauptsächlich von dem verschiedenen Grade der Erhitzung des Trimethylens abhängt. Da ich die Temperatur, bis zu welcher das Gas erhitzt wird, nicht bestimmen kann, so gebe ich hier einige Dimensionen an, die bei der Wiederholung meiner Versuche als Anhaltspunkte und Fingerzeige dienen können: Der Ofen ist 50 cm lang, die beiderseits ausgezogene, nicht schwer schmelzbare Glasröhre ist 70—75 cm lang, der Ofen besteht aus 12 Brennern, der Abstand der Brenneröffnungen von der Rinne des Ofens beträgt 4 cm. Die Flamme wird so regulirt, dass sie die Rinne wenig berührt; der Luftzutritt in die Brenner ist so regulirt, dass die Flamme eben nicht russt; die Erhitzungsröhre wird mit den zum Ofen gehörigen Ziegeln zugedeckt.

(Odessa, Chem. Laboratorium der Neurussischen Universität,

25. Februar.

3. März.

94. Eduard Buchner: Ueber Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. März; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gemeinschaftlich mit A. Jacobi¹⁾ habe ich vor etwa einem Jahr auf die grosse Uebereinstimmung zwischen Suberencarbonsäure (Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure), Schmp. 51—53°, und der isomeren, sog. Δ^1 -Aethylcyclopentencarbonsäure von Einhorn und Willstätter, Schmp. 47—50°, aufmerksam gemacht; das Amid des gesättigten Hexahydro-products beider Säuren zeigt gleichen Schmelzpunkt; ferner steht *p*-Toluylsäure zu beiden Säuren in genetischem Zusammenhang. Da aber Suberencarbonamid bei 125—126° schmilzt, während das Amid der Säure von Einhorn und Willstätter nach deren Angabe

¹⁾ Diese Berichte 31, 400.