

Der Trimethylenring ist also gesprengt und Dimethylmethylen-cyclopropan in eines der Hexane verwandelt worden. Der Siedepunkt des auf solche Weise entstandenen Kohlenwasserstoffes liegt bei 59—59.5° (732 mm) oder 60.5—61° (korr.).

0.1016 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.1462 g H₂O.

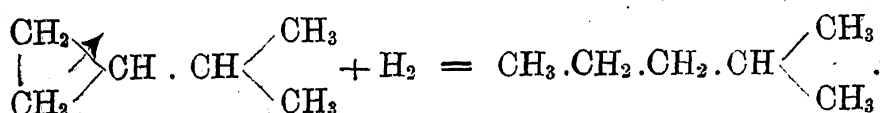
C₆H₁₄. Ber. C 83.61, H 16.39.

Gef. » 83.27, » 16.10.

Die Reinheit des Präparats wurde noch durch die Molekularrefraktion kontrolliert.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{17} = 0.6583 \\ n_{17} = 1.3723 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 29.65. \\ \text{Theorie für C}_6\text{H}_{14} = 29.72. \end{array}$$

Bei vollständiger Reduktion des Dimethylmethylen-cyclopropans konnte Diisopropyl oder Äthylisobutyl, je nach der Stelle der Ringsprengung, entstehen. Die Siedetemperatur dieses Kohlenwasserstoffes stimmt fast vollkommen mit der Siedetemperatur des 2-Methyl-pentans (Äthyl-isobutyls) überein, was auf die Sprengung des Ringes zwischen dem sekundären und dem tertiären Kohlenstoffatom hindeutet:



682. N. Zelinsky und J. Gutt:

**Zur Frage über die Konstitution des Cyclobutens
von R. Willstätter und J. Bruce.**

[Aus dem Laboratorium für Organ. u. Analyt. Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Da die Cyclobutanreihe gegenwärtig noch ziemlich mangelhaft repräsentiert ist, bestreben wir uns, den Stammkohlenwasserstoff dieser Reihe darzustellen. Wir gedachten dabei, das Zersetzen des Magnesium-cyclobutylchlorides mittelst Wassers zu benutzen, um auf solche Weise alle anderen Reduktionsverfahren zu vermeiden. Die Synthese dieses höchst interessanten Kohlenwasserstoffes ist nun inzwischen auf anderem Wege durch die im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 3979) erschienene vorzügliche Arbeit von R. Willstätter und J. Bruce ausgeführt worden. Wir teilen hier einige Ergebnisse und Zahlen mit, die wir bei der Bereitung des Ausgangsmaterials erhalten haben, und die vielleicht nicht ohne Wert sein könnten.

Tetramethylen-dicarbonssäureester wurde aus malonsaurem Äthyl und Trimethylenchlorbromid nach dem Verfahren von Perkin jun.¹⁾, wie es von Kijner²⁾ modifiziert worden ist, in Ausbeuten bis zu 45 % der Theorie dargestellt und besaß folgende Eigenschaften: er siedete zwischen 104—105° bei 12 mm Druck und hatte

$$d_4^{10} = 1.0554; d_4^{20} = 1.0456; n_{19} = 1.4346.$$

Daraus Mol.-Ref. = 49.82; ber. für $C_{10}H_{16}O_4$ = 49.86.

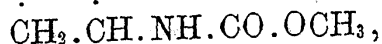
Die aus diesem Ester in guten (91—94 % der Theorie) Ausbeuten erhaltene Tetramethylen-carbonsäure ging bei der Destillation konstant bei 195° (korr.) oder bei 96° (15 mm) über.

$$d_4^{20} = 1.0599; d_4^{11} = 1.0683; n_{19} = 1.4432.$$

Daraus Mol.-Ref. = 25.00; ber. für $C_8H_8O_2$ = 24.72³⁾.

Da das spezifische Gewicht von dem, welches Brühl⁴⁾ angibt, ziemlich abweicht, haben wir eine Probe (10 g) der Säure durch 1-prozentige Permanganatlösung in Gegenwart von Natriumbicarbonat bei Zimmertemperatur teilweise oxydiert. Nur die ersten Tropfen der Permanganatlösung entfärbten sich ziemlich schnell, die weitere Oxydation verläuft äußerst träge, so daß selbst am dritten Tage die Lösung noch gefärbt bleibt. Es erwies sich, daß die Säure ihre Eigenschaften vollkommen beibehalten hat, für das spez. Gewicht fanden wir $d_4^{20} = 1.0602$.

Das entsprechende Säurechlorid und Amid wurden in üblicher Weise vermitteltst Phosphortrichlorid und Ammoniak dargestellt. Um nun den Übergang zu Aminocyclobutan zu verwirklichen, wandten wir uns an das von uns schon öfters mit gutem Erfolg benutzte Verfahren von Eliz. Jeffreys⁵⁾. Das betreffende Urethan,



siedete bei 95—96° (12 mm) und schmolz bei +19°.

0.1907 g Subst.: 18.9 ccm N (19°, 745 mm).

$C_6H_{11}NO_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 11.18.

Sein spez. Gewicht beträgt $d_4^{20} = 1.0593$; die Ausbeute entspricht 90 % der theoretischen.

¹⁾ Diese Berichte **16**, 1794 [1883]; Journ. Chem. Soc. **65**, 950.

²⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 507.

³⁾ Vergl. Gladstone, Journ. Chem. Soc. **51**, 11.

⁴⁾ Diese Berichte **32**, 1225 [1899]: $d_4^{20} = 1.0538$.

⁵⁾ Diese Berichte **30**, 898 [1897]; **40**, 2061 [1907].

Das aus diesem Urethan durch Destillation mit frisch gelöschtem Kalk dargestellte Tetramethylenamin siedete bei 81.5° (752 mm) und besaß folgende Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0.8328; d_4^{10} = 0.8422; n_{19} = 1.4363.$$

Daraus Mol.-Ref. = 22.28; ber. für C_4H_9N = 21.91.

Die Verwandlung des Amins in Cyclobutanol fand auf folgende Art statt: die wäßrige Lösung des salzsauren Amins wurde mit etwas überschüssiger Kaliumnitritlösung versetzt, mit Salzsäure schwach angesäuert und gelinde erwärmt. Da Cyclobutanol uns zur Darstellung des Chlorids und des Cyclobutans dienen sollte, andererseits aber die früheren Perkinschen Angaben hinsichtlich der Einheitlichkeit dieses Präparates uns nicht ganz genügend erschienen, so sahen wir uns genötigt, dasselbe etwas näher zu prüfen. Unser Präparat siedete bei 123° unter 740 mm Druck.

0.1505 g Sbst.: 0.3657 g CO_2 , 0.1483 g H_2O .

C_4H_8O . Ber. C 66.61, H 11.19.

Gef. » 66.27, » 11.03.

$$d_4^{20} = 0.9159; n_{20} = 1.4328.$$

Daraus Mol.-Ref. = 20.42; ber. für C_4H_8O = 19.93.

Wir haben eine Probe dieses Alkohols mit Chromsäure oxydiert. 3 g Cyclobutanol + 3 g Chromsäure in wässriger Lösung reagierten leicht unter Erwärmung. Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und die ersten 10 ccm des Destillats mit festem Kaliumcarbonat gesättigt. Die aufschwimmende Schicht färbte Fuchsin-schwefligsäure rot, was auf die Gegenwart eines Aldehyds unter den Oxydationsprodukten hindeutet, und siedete zwischen $90-110^{\circ}$. Diese ölige Substanz wurde in das Semicarbazon verwandelt, das nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 216° unter Zersetzung schmolz. Für Cyclobutanon-Semicarbazon gibt Kijner¹⁾ den Schmp. 201° an. Doch kann man auf Grund der diesbezüglichen Angaben vorläufig noch nicht sagen, daß sein Schmelzpunkt mit aller Gewißheit bestimmt wäre. Das unsrige, bei 216° schmelzende Semicarbazon zeigte nach der hydrolytischen Spaltung mit Oxalsäurelösung und Destillation mit Wasserdampf bereits nicht die geringste Färbung mit Fuchsin-schweflig-säure, was unmittelbar eintrat, wenn wir die Mutterlaugen, die bei den Krystallisationen des Semicarbazons bekommen wurden, derselben Behandlung mit Oxalsäure und Wasserdampf unterwarfen.

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. 1907, 924.