

Für die Dispersion berechnen sich folgende Erhöhungen;

	Klages	Moosbrugger	Eisenlohr	Eisenlohr	Mittel
$M_\gamma - M_\alpha$	+ 0.15	+ 0.14	+ 0.23	+ 0.16	+ 0.17 = 14%
$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	+ 0.14	+ 0.13	+ 0.21	+ 0.15	+ 0.16 = 14 »

Es liegt also eine Substanz vor, deren Brechungsvermögen nach den Beobachtungen auf der Grenze des Normalen liegt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die möglichen Fehlerquellen das spezifische Gewicht erhöhen, also die Werte für die Mol-Refraktion herabdrücken werden. Es handelt sich also auch hier um Minimalwerte, so daß man eher von einer schwachen Exaltation des Brechungsvermögens sprechen könnte. Bei der Moldispersion ist die Exaltation zwar auch nur mäßig, aber unverkennbar.

Die optischen Eigenschaften der Substanz schließen es aus, daß sie etwa der Hauptsache nach aus einem Δ^{14} -Cyclohexadien bestehe, denn dann würden die optischen Werte völlig normal sein. Die Verbindung ist vielmehr mit dem α -Phellandren zu vergleichen, das trotz der in seinem Molekül unzweifelhaft vorhandenen Konjugation eine ähnlich geringe optische Exaltation aufweist (vergl. die vorhergehende Mitteilung), weil in ihm, wie bei dem besprochenen Dihydroxylol, das konjugierte System zentral gestört ist. Der Körper ist daher nach wie vor als $\Delta^{1,3}$ -*m*-Dihydroxylol zu betrachten, womit auch die Ergebnisse des oxydativen Abbaus durch Ozon im Einklang stehen.

Greifswald, Chemisches Institut.

130. E. Wedekind und M. Miller: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Diketo-tetramethyl-cyclobutan.

[V. Mitteilung¹⁾ über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden.]

(Eingegangen am 19. März 1910.)

Vor kurzem zeigten H. Staudinger und St. Bereza²⁾, daß der Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäureester (aus Äthylbrommalonestersäure-chlorid und Zink) durch Anilin leicht aufgespalten wird unter Bildung von Äthyl-malonestersäureanilid. Die

enthalten haben kann, nur schätzen wir deren Betrag weit niedriger, als es Crossley und Renouf tun.

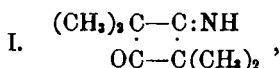
Bemerkt sei noch, daß das Xylol, das Crossley und Renouf bei einem Oxydationsversuch in dem Reaktionsgemisch nachwiesen, nicht unbedingt bereits ursprünglich vorhanden gewesen zu sein braucht, sondern möglicherweise erst bei dem langwierigen Oxydationsprozeß entstanden sein kann.

¹⁾ Frühere Mitteilungen, siehe Ann. d. Chem. **323**, 246 ff.; diese Berichte **39**, 1631 ff. [1906]; **41**, 2297 [1908] und **42**, 1269 ff. [1909].

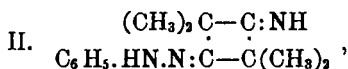
²⁾ Diese Berichte **42**, 4910 [1909].

genannten Autoren teilten bei dieser Gelegenheit mit, daß das analoge Diketo-tetramethyl-cyclobutan¹⁾ erst bei höherer Temperatur (200—220°) in Isobuttersäure-anilid übergeführt wird.

Wir haben nun schon vor einiger Zeit feststellen können, daß das früher von Wedekind und Weißwange untersuchte Diketon der Cyclobutan-Reihe (aus Isobutyrylchlorid und Triäthylamin) durch Ammoniak — auch beim Erhitzen auf Temperaturen von 120—130° — nicht aufgespalten wird. In der früheren Mitteilung befindet sich bereits die Angabe, daß das Diketo-tetramethyl-cyclobutan beim Erhitzen mit Ammoniak eine geruchlose, bei 108° schmelzende Verbindung liefert. Die nähere Untersuchung hat nunmehr ergeben, daß in derselben das Moniminoderivat,



vorliegt, welches basische Eigenschaften besitzt und durch Erhitzen mit Mineralsäuren wieder rückwärts in Ammoniak und Diketon zerlegt wird. Das Vorhandensein einer freien Ketogruppe ergibt sich nicht nur aus der Analyse, sondern auch aus der Fähigkeit, ein Monohydrazon,



zu bilden.

In diesem Tetramethylderivat des Diketocyclobutans dürfte der Vierring somit relativ festgefügt sein; wir hoffen daher, den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff bzw. Homologe desselben darstellen zu können.

Imino-keto-tetramethyl-cyclobutan (Formel I).

2 g Diketo-tetramethyl-cyclobutan wurden mit 10 g 20-prozentiger Ammoniakflüssigkeit im Bombenrohr zuerst 3 Stunden auf 80—100°, dann weitere 3 Stunden auf 120—130° erhitzt. Die erkaltete Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck; der Inhalt war schwach bräunlich gefärbt, aber schön krystallisiert. Derselbe wurde wiederholt mit Äther extrahiert, welcher nach dem Verdunsten eine farblose filzartige Krystallmasse hinterläßt; der charakteristische Geruch des Diketons war verschwunden. Die Ausbeute an Rohprodukt war nahezu quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man seideglänzende, verfilzte Nadeln, welche bei 108.5° schmelzen und sublimierbar sind, wenn auch nicht so leicht, wie das ursprüngliche Diketon.

¹⁾ Wedekind und Weißwange, diese Berichte **39**, 1645 [1906]; Staudinger und Klever, diese Berichte **39**, 968 [1906].

0.1411 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.1598 g Sbst.: 0.404 g CO₂, 0.1333 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 11.8 ccm N (17°, 738 mm). — 0.0733 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 735 mm).

C₈H₁₃NO. Ber. C 69.02, H 9.35, N 10.09.
Gef. » 68.70, 68.78, » 9.32, 9.40, » 10.40, 10.38.

Ein Diiminokörper würde 20.29% Stickstoff verlangen. Das Imino-keto-tetramethyl-cyclobutan ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich dagegen in Ligroin und Wasser. Es besitzt basische Eigenschaften, da es sich in Mineralsäuren ziemlich leicht auflöst (in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen, in konzentrierter Salzsäure sofort in der Kälte); indessen gelang es bisher nicht, krystallisierte bzw. gut charakterisierte Salze darzustellen.

Der Iminokörper ist gegen kochendes Wasser beständig; erst auf Zusatz von Mineralsäuren erfolgt Spaltung: es verflüchtigt sich Diketotetramethylcyclobutan, leicht kenntlich an dem charakteristischen Geruch, während die Flüssigkeit nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge nach Ammoniak riecht. Eine glatte Spaltung erreichte man durch Erhitzen unter Druck.

0.3 g Iminokörper wurden mit 5 g konzentrierter Salzsäure zuerst 3 Stunden auf 80–100°, dann weitere 3 Stunden auf 120–130° erhitzt. Der ausgeätherte Rohrinhalt lieferte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feste Krystallmasse, welche nach Geruch und Schmp. (115–116°) das ursprüngliche Diketon war. Der ätherunlösliche Anteil entwickelte auf Zusatz von Alkali Ammoniak.

Imino-keto-tetramethyl-cyclobutan-Phenylhydrazon (Formel II)

0.75 g Iminoverbindung wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 2 g Phenylhydrazin versetzt; nach 1-tägigem Stehen wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Ganze auf 50 g Eis gegossen. Es schied sich eine rötlich weiße Masse ab, die zweimal aus siedendem Benzol umkrystallisiert wurde. Das Hydrazon bildete dann farblose Kryställchen vom Schmp. 162°; dieselben wurden für die Analyse im Exsiccator getrocknet.

0.1251 g Sbst.: 0.335 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.0776 g Sbst.: 13.0 ccm N (23°, 732 mm). — 0.0867 g Sbst.: 14.5 ccm N (22°, 735 mm).

C₁₄H₁₉N₃. Ber. C 73.33, H 8.32, N 18.34.
Gef. » 73.02, » 8.40, » 18.60, 18.40.

Das Hydrazon ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in heißem Benzol; durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure wird es gespalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid bzw. Bichromat charakteristische Färbungen.

Straßburg, im März 1910. Chemisches Institut der Universität.