

peraturen wohl beständiger sein und in den wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich sein könnte.

Hiernach würde Ammonium-hydroxyd den Alkali-hydroxyden näher stehen als Dimethyl- und Trimethylammonium-hydroxyd. Das Ausbleiben der Reaktion bei diesen organischen Aminen könnte indessen schon darin seinen Grund haben, daß das Temperaturgebiet, bei dem die Alkylammoniumhydroxyd-Verbindung existenzfähig wäre, zu ungünstig zu demjenigen liegt, wo die Amine noch flüssig sind. Auch könnte hierdurch das Überwiegen einer andersartigen Reaktion — Reaktion tritt ja jedenfalls ein — das Ausbleiben der Färbung verursacht sein, etwa indem Ozon im Gleichgewicht $\text{NR}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NR}_3\text{HOH}$ mit dem Amin selbst viel schneller reagiert als mit der Ammoniumbase, oder indem der organische Rest mit großer Geschwindigkeit das gefärbte Produkt reduziert.

Auf jeden Fall liegt hier wohl eine der merkwürdigsten Reaktionen des Ammoniaks vor.

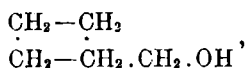
132. N. D. Zelinsky und M. N. Ujedinoﬀ: Über das Di-methylol-1.1-cyclobutan.

(Eingegangen am 25. März 1913.)

32 g Tetramethylen-dicarbonsäureester vom Sdp. 222.5—225° bei 760 mm, hergestellt nach Perkin durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natrium-malonsäureester wurden der Reduktion nach Bouveault unterworfen. Zu diesem Zweck wurde zu 44 g Natrium und einer kleinen Menge absolutem Äther in einem mit Kühler und Tropftrichter verbundenen Literkolben rasch eine Lösung von 32 g Tetramethylen-dicarbonsäureester in 300 g absolutem, über metallischem Calcium destilliertem Alkohol hinzugegeben. Beim Nachlassen des nach Zusatz des ganzen Quantum der Lösung stürmischen Kochens wurde das Reaktionsprodukt im Ölbad auf 130—140° bis zur vollständigen Lösung des Natriums 6 Stunden lang erhitzt.

Das Natriumäthylat wurde durch Wasser zersetzt und der Alkohol unter Anwendung eines Dephlegmators auf dem Ölbad verjagt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Pottasche gesättigt. Die über Nacht abgesetzte Ölschicht wurde abgeschieden und der wäßrige Teil im Extraktor mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit überschmolzener Pottasche getrocknet. Der nach Verjagen des Äthers gewonnene Rückstand wurde hierauf mit dem

früher abgeschiedenen Produkt zusammen der Destillation unterworfen, wobei der bis 150° siedende Teil bei gewöhnlichem Druck, der höhersiedende Teil im Vakuum fraktioniert wurde. Die Hauptmenge der niedrigsiedenden Fraktion siedet bei 760 mm von 142—144° und besteht nach der Analyse aus Cyclobutyl-carbinol,



dessen Bildung sich durch Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe des Tetramethylen-dicarbonensäureesters während der Reduktion erklärt.

0.1934 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.2024 g H₂O.

C₅H₁₀O. Ber. C 69.70, H 11.71.

Gef. » 70.08, » 11.71.

Aus der höhersiedenden Fraktion wurde ein bei 20 mm von 145—147° siedendes Produkt von schwach gelblicher Farbe, dicker Konsistenz und Geruch nach Pfefferminz gewonnen. Auf Grund der Analyse und der Molekularrefraktion ist es das erwartete Glykol:



0.1456 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.1350 g H₂O.

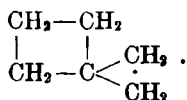
C₆H₁₂O₂. Ber. C 62.02, H 10.42.

Gef. » 61.96, » 10.38.

Spez. Gew. bei 20°/4°—1.0484; Refraktion bei 20° 1.4758.

Mol.-Ref. 31.15. Ber. 30.66. Incr. = 0.49.

Wir hoffen, ausgehend von diesem Glykol, zum Spirocyclan von folgender Struktur zu gelangen:



Diese Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Moskauer Universität im Jahre 1910 ausgeführt.

St. Petersburg.