

Basisches Blei-natrium-perchlorat (XXIV.).

Man löst 45.8 g in 20 ccm Wasser aufgeschlämmtes Bleioxyd ($\frac{1}{20}$ Mole) in 29.6 ccm HClO_4 von 50% ($\frac{1}{20}$ Mole), filtriert, fügt 6.1 g NaClO_4 ($\frac{1}{20}$ Mol) hinzu und läßt auskrystallisieren. Mehrere Zentimeter große, vorzüglich ausgebildete, dickplattige, vielseitige Krystalle, aus Wasser umkrystallisierbar.

1. 1.5166 g Sbst.: 1.2430 g PbSO_4 , 0.0760 g Na_2SO_4 . — 0.8410 g Sbst.: 0.4060 g AgCl . — 2. 0.5954 g Sbst.: 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.6844 g Sbst.: 0.5630 g PbSO_4 .

$\text{Pb}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_4, \text{NaClO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (1471.3).

Ber. Pb 56.33, Na 1.56, ClO_4 33.80.

Gef. » 56.00, 56.21, » 1.62, » 33.50, 33.74.

Bei dieser Arbeit erfreuten wir uns der Unterstützung der Justus-Liebig-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Würzburg, 9. Juli 1922.

294. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Über Vinyl-cyclopropan, einige Derivate des Methyl-cyclopropyl-carbinols und die Isomerisation des Cyclopropan-Ringes.

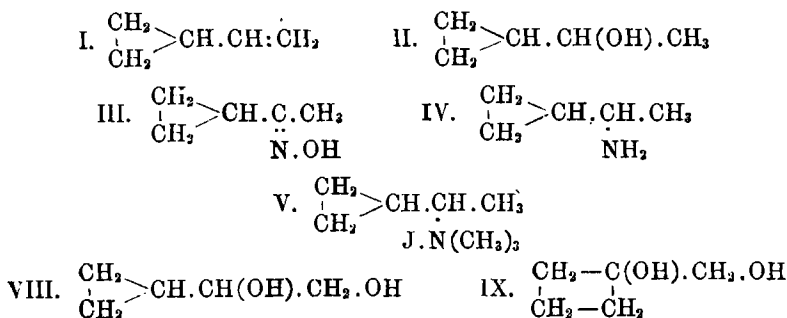
(Eingegangen am 1. März 1922.)

Im Folgenden teilen wir die Resultate einiger Versuche mit, welche uns zur Darstellung des Vinyl-cyclopropan (I.) und zur Feststellung seiner Konstitutionsformel führten. Gleichzeitig werden einige neue Derivate desselben, namentlich das zugehörige Glykol (VIII.) und das Dibromid, beschrieben. Ferner schildern wir einige Umwandlungen des Methyl-cyclopropyl-carbinols (II.), im besonderen die Einwirkung von Jod und Phosphor, wobei Isomerisation zu einer Verbindung mit offener Kette und Doppelbindung stattfindet, sowie die Reaktion mit Essigsäure-anhydrid, bei welcher sich glatt der Essigsäure-ester des ursprünglichen Alkohols zurückbildet.

Wie bekannt, wurde unter dem Namen »Vinyl-trimethylen« von G. Gustavson der von ihm aus dem Tetrabromid des Pentaerythrits erhaltene Kohlenwasserstoff beschrieben und durch mehrere Derivate charakterisiert. Da sich bei der näheren Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes und seiner Umwandlungen durch andere Forscher herausgestellt hat, daß dieses »Vinyl-trimethylen« in Wirklichkeit das 1-Methylen-cyclobutan¹⁾ ist, welches aber gewöhn-

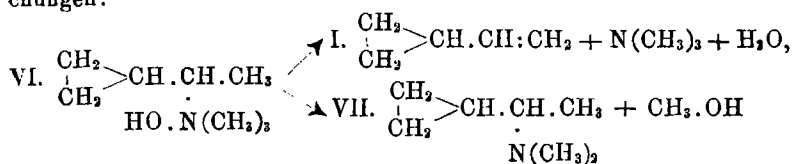
¹⁾ vergl. auch S. 2727 dieses Heftes der »Berichte«.

lich geringe Mengen des isomeren Methyl-cyclobutens enthält, so war es interessant und wichtig, einerseits das Methylen-cyclobutan und andererseits das wirkliche »Vinyl-trimethylen« (Vinyl-cyclopropan) auf anderem Wege darzustellen und näher zu untersuchen. Beide Aufgaben können jetzt als von uns gelöst betrachtet werden.



Nachdem verschiedene Methoden, die gewöhnlich zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung benutzt werden, von uns vergeblich geprüft worden waren, führte uns das Verfahren von Hofmann zum gewünschten Ziel.

Hinsichtlich der Ausbeute besonders günstig gestaltete sich die Darstellung des Vinyl-cyclopropan, da die Zersetzung in diesem Falle hauptsächlich im Sinne der ersten von den beiden möglichen Gleichungen:



vor sich ging, während für die Gewinnung von Methylen-cyclobutan nach dieser Methode (vergl. S. 2728) gerade das Umgekehrte zutrifft.

Versuche, die das Methyl-cyclopropyl-carbinol (II.) zum Ausgangspunkt nahmen, führten dagegen nicht zum Vinyl-cyclopropan, und zwar hauptsächlich deshalb, weil sich hierbei der Cyclopropan-Ring öffnete oder sich der Kohlenwasserstoff überhaupt nur in minimaler Menge bildete. Letzterer wurde z. B. bei der Einwirkung von Oxalsäure auf den Alkohol beobachtet, bei welcher gleichzeitig auch Isomerisation eintrat, so daß der erhaltene Kohlenwasserstoff hauptsächlich aus Piperylen bestand.

Die in diesem Falle sehr leicht eintretende Isomerisation des Cyclopropan-Ringes zu einer Kohlenstoffkette mit Doppelbindung kommt sehr oft vor, während der umgekehrte Übergang bisher kaum beobachtet worden ist. Diese Erscheinung dürfte ihre Erklärung in

den energetischen Beziehungen finden. Obgleich die doppelte Bindung zu direkten Additionen fähiger ist als der Cyclopropan-Ring, ist der gesamte Energievorrat im letzteren doch erheblicher, was auch in der größeren Verbrennungswärme des Cyclopropan im Vergleich zum Propylen seinen Ausdruck findet.

Beschreibung der Versuche.

Aus 99 g [Acetyl-cyclopropan]-oxim (III.) erhielten wir 69 g chlorwasserstoffsäures [α -Cyclopropyl-äthyl]-amin (IV.), während 14 g Oxim zurückgewonnen wurden (Ausbeute an Amin mithin 67 % der theoretischen). Um aus dem Amin das Trimethyl- $[\alpha$ -cyclopropyl-äthyl]-ammoniumjodid (V.) darzustellen, haben wir das chlorwasserstoffsäure Salz in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid und Kali unter ähnlichen Bedingungen behandelt, wie sie J. Bence in seiner Arbeit angegeben hat. Zur Abscheidung des Jodmethylats wurde dann der Methylalkohol abdestilliert und die Lösung vom Kaliumchlorid und Kaliumjodid abfiltriert. Die vom größten Teil des Methylalkohols befreite Lösung blieb schließlich im Vakuum einige Zeit über Schwefelsäure stehen. So wurden aus 67 g chlorwasserstoffsäurem Amin ungefähr 140 g Jodmethylat erhalten: Schwach gelblich gefärbte Prismen, die sich von Spuren Jodkalium durch Umkrystallisieren aus heißem Äthylalkohol befreien ließen. Ausbeute 94 % der theoretischen. Aus heißem Alkohol lange, fast farblose Prismen.

Zur Darstellung des dem Jodid entsprechenden Ammoniumhydroxydes (VI.) wurden je 20–25 g des Jodmethylats mit etwas überschüssigem, frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd vermischt. Nach einigem Stehen wurde die Lösung vom Silberjodid und überschüssigen Silberoxyd abfiltriert und der Niederschlag mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Die Zersetzung wurde in Anteilen, die etwa 20–25 g des Jodmethylats entsprachen, in einem großen Wurtzschen Kolben ausgeführt. Das Destillationsgefäß war mit einem langen Kühler versehen, der seinerseits mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden wurde. Nach beendeter Reaktion befanden sich in der Vorlage Eis und eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, deren Menge sich beim Hinzufügen von verd. Schwefelsäure noch vermehrte.

Bei jeder Einzeloperation wurden so etwa 5 ccm mit Wasser gewaschener Flüssigkeit erhalten, im ganzen aus 123 g Jodmethylat 32.5 ccm Kohlenwasserstoff. Der mit Chlorcalcium getrocknete und hiernach destillierte Kohlenwasserstoff wog 23 g, was einer Ausbeute von 67.5 % der Theorie entspricht. Das Vinyl-cyclopropan (I.)

(s. u.) siedete sehr konstant: Sdp.₇₄₁ 39.2–40.2° (Thermometer von Anschütz im Dampf). Ausbeute 22 g.

Dimethyl-[α -cyclopropyl-äthyl]-amin (VII.).

Aus dem Ammoniumhydroxyd (VI.) bildet sich der Kohlenwasserstoff (I.) im Vergleich zum tertiären Amin (VII.) in so überwiegender Menge, daß man letzteres nicht in freiem Zustande rein abscheiden und seinen Siedepunkt bestimmen konnte. Wir begnügten uns deshalb mit der Darstellung einiger Salze. Aus der schwefelsauren Lösung wurde das Amin in der üblichen Weise mit Kali abgeschieden und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand der Destillation unterworfen und das Destillat für die Gewinnung der Salze verwertet.

Das Pikrat wurde durch Zufügen einer alkoholischen Pikrinsäure-Lösung zu einer ebensolchen desamins erhalten. Bei langsamer Krystallisation aus heißer, alkoholischer Lösung bildet dieses Salz lange, gelbe Nadeln, Schmp. 187–188°, doch tritt schon vor dem Schmelzen eine Veränderung ein.

Das Goldsalz ist auch in heißem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daraus in dünnen, gelben, rechteckigen Blättchen ab.

0.1875 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.0813 g Au.

$C_7H_{16}NAuCl_4$. Ber. Au 43.51. Gef. Au 43.36.

Vinyl-cyclopropan (I.)

ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ziemlich durchdringendem, lauchartigem, an Methylen-cyclobutan erinnerndem Geruch. Zum Zwecke der Analyse und Bestimmung des spez. Gewichtes wurde es nochmals über Natrium destilliert, wobei es unter 755 mm Druck bei 40–40.2° (Thermometer von Anschütz, 2.5 cm außerhalb der Dampfzone) überging.

0.2893 g Sbst.: 0.9350 g CO_2 , 0.3062 g H_2O . — 0.2376 g Sbst.: 0.7688 g CO_2 , 0.2502 g H_2O .

C_3H_4 . Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.14, 88.24, » 11.76, 11.70.

$d_4^{20} = 0.741$, $d_4^{10} = 0.731$, $d_4^{15} = 0.726$, $d_4^{18} = 0.723$; $n_D^{10} = 1.4205$, $n_D^{15} = 1.4172$.

C_3H_4 |⁻. Mol.-Refr. Ber. 22.62. Gef. 23.55.

Wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist, sind die Eigenschaften unseres Kohlenwasserstoffes von denen aller bekannten cyclischen Isomeren verschieden.

Cyclische Kohlenwasserstoffe der Formel C_5H_8 .

	Sdp.	spez. Gew.	Mol.-Refr.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ Demjanow und Dojarenko	40—40.2°, 755 mm	$d_4^0 = 0.7415$ $d_4^{10} = 0.7311$ $d_4^{15} = 0.7260$	23.55
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} : \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ Demjanow und Dojarenko	41.2°, 730 mm	$d_4^0 = 0.7585$ $d_4^{10} = 0.7487$ $d_4^{15} = 0.7425$	23.30
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} : \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ Philippoff (Präparat aus dem Gemische von Gustavson)	42°, 749 mm	$d_4^0 = 0.7586$ $d_4^{10} = 0.7490$ $d_4^{15} = 0.7426$	23.30
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array}$ Philippoff (desgl.)	37—39°	$d_4^0 = 0.7235$ $d_4^{18} = 0.7052$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array}$ Wislicenus u. Gärtner Demjanow und Dojarenko (aus Cyclobutylcarbinol)	45° 44.2—44.6°	$d_4^0 = 0.792$ $d_4^{18} = 0.774$	22.36
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array}$ Zelinsky (aus dem Jodid dieses Alkohols)	44.5—45°	$d_4^{18} = 0.7687$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array}$ Demjanow u. Louschnikoff (aus [Cyclobutylmethyl]-amin; dieser Kohlenwasserstoff enthielt etwas Methylen-cyclobutan)	43.5—44°	$d_4^0 = 0.790$ $d_4^{18} = 0.773$	22.4

C_5H_8 Ber. Mol.-Refr. 22.62.

Einwirkung von Brom auf Vinyl-cyclopropan.

Läßt man zu dem mit Eis und Kochsalz gut gekühlten Kohlenwasserstoff allmählich Brom zutropfen, so tritt eine heftige Reaktion ein; bis zu bleibender Färbung mußte man fast die theoretische Menge Brom hinzusetzen (8.1 g auf 3.42 g Kohlenwasserstoff). Es war dabei keine Bildung von Bromwasserstoff zu bemerken. Das getrocknete Dibromid wurde einer zweimaligen Destillation unter vermindertem Druck unterworfen; es siedete dann unter 21—22 mm Druck bei 86—88°.

0.2528 g Sbst.: 0.4180 g AgBr. — 0.3362 g Sbst.: 0.5584 g AgBr.

$C_5H_8Br_2$. Ber. Br 70.18. Gef. Br 70.36, 70.67.

$d_4^0 = 1.842$, $d_4^{10} = 1.825$, $d_4^{15} = 1.818$; $n_D^{10} = 1.54447$.

Mol.-Refr. Ber. 38.77. Gef. 39.47.

Die weitere Einwirkung von Brom verläuft sehr langsam, wie die folgenden Versuche zeigen:

1. 2.5 g Dibromid und 1.6 g Brom wurden in ein Rohr eingeschmolzen und im Mai an einem hellen Ort stehen gelassen, wo sie oft von direkten Sonnenstrahlen belichtet wurden. Nach 3 Wochen war noch keine Entfärbung eingetreten, obgleich die Färbung jetzt etwas weniger intensiv erschien. Das Rohr blieb dann 3 Monate sich selbst überlassen; die nunmehr völlig farblos gewordene Flüssigkeit wurde bei -15° sehr dickflüssig, krystallisierte aber nicht. Beim Öffnen des Rohres wurde Bromwasserstoff-Entwicklung beobachtet.

2. Analysiertes Dibromid (1.65 g) wurde mit reinem Brom (1.15 g) vermischt, wobei schwache Selbst Erwärmung bemerkt wurde, und am 20. November an einen kühlen, aber hellen Ort gestellt; erst am 5. April war das Gemisch blaßrot und am 20. April farblos geworden. Die Langsamkeit der Reaktion steht in vollem Einklang mit dem Vorhandensein eines *cyclo*-Propan-Ringes in unserem Bromid. Hinsichtlich der Struktur des entstandenen Produktes kann man lediglich vermuten, daß es sich um $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ -Tetrabrom-*n*-pentan, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, handelt; denn hierfür spricht, daß es flüssig und folglich von dem Tetrabromid des Piperylens verschieden ist, ferner daß bei der Addition von Brom an Trimethylen-Kohlenwasserstoffe die Bromatome sich ohne Isomerisation hauptsächlich in 1.3-Stellung addieren.

Oxydation des Vinyl-cyclopropans mit Permanganat.

Der Kohlenwasserstoff wurde mit 2-proz. Chamäleon-Lösung bei $0-5^{\circ}$ oxydiert. Die Menge der Permanganat-Lösung entsprach der Gleichung $\text{C}_5\text{H}_8 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_2$. Die Oxydation von 9 g Kohlenwasserstoff dauerte 3 Stdn. Die flüchtigen Oxydationsprodukte konnten nicht untersucht werden, da sie durch Zufall verloren gingen. Das entstandene Glykol wurde aus den von den Manganoxyden abfiltrierten und mit Kaliumcarbonat gesättigten Oxydationslaugen mit Äther (mehrmals) extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers wurden 5 g neutraler Produkte erhalten. Die Ausbeuten können nicht genau angegeben werden, da auch ein Teil der nicht flüchtigen Produkte bei dem oben erwähnten Unfall verloren ging. Durch 2 Destillationen ließ sich das Glykol mit dem Siedepunktintervall $213-215^{\circ}$ bei 750 mm (Thermometer von Anschütz) abscheiden.

0.1827 g Sbst.: 0.3923 g CO_2 , 0.1621 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 58.82, H 9.85.

Gef. » 58.56, » 9.80.

$d_4^{20} = 1.0823$, $d_4^{20} = 1.0677$; $n_D^{20} = 1.4637$.

Mol.-Refr. Ber. 26.05. Gef. 26.35.

Bildungsweise und Eigenschaften lassen keinen Zweifel, daß unserem Glykol die Strukturformel VIII. zukommt. Auch sein Siede-

punkt, der höher ist als der Siedepunkt (206—207° bei 756 mm) des isomeren »Vinyl-trimethylenglykols« (IX.) von G. Gustavson entspricht vollkommen der Erwartung, wie auch aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

	Sdp.	Diff.
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	112—113°	10°
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	122—123°	
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$	206°	10°
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$	216°	

Zur Abscheidung der Säuren wurde nach dem Extrahieren des Glykols (VIII.) die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand so weit als möglich getrocknet und mehrmals mit heißem Alkohol extrahiert. Der Alkohol wurde dann abdestilliert, der Rückstand mit Phosphorsäure versetzt und die flüchtigen Säuren durch Destillation abgeschieden. Im Rückstande waren keine nichtflüchtigen Säuren aufzufinden. Das Destillat enthielt viel Ameisensäure, welche durch die üblichen Reaktionen (Reduktion von Silbersalzen, Sublimat und Quecksilberoxyd) charakterisiert wurde. Um die Ameisensäure abzuscheiden, wurden die flüchtigen Säuren in ihre Natriumsalze übergeführt, nach Versetzen mit Schwefelsäure mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers der Destillation unterworfen. Auf diese Weise gelang es, die Säuren in zwei Anteile zu zerlegen, von welchen der erste bis 140° siedete und viel Ameisensäure enthielt, während der Rückstand im Destillierkolben von Ameisensäure frei war. Dieser Rückstand wurde abgekühlt und mit fester Cyclopropan-carbonsäure geimpft, wobei er zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. Um die bei der Oxydation erhaltene Säure völlig einwandfrei als Cyclopropan-carbonsäure zu identifizieren, wurde noch das Silbersalz dargestellt, das beim Stehen im Vakuum-Exsiccator in charakteristischen, weißen, federförmig gruppierten Nadeln anschoß.

Zur Analyse wurde das Silbersalz im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Phosphorsäure-anhydrid getrocknet.

0.3287 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0773 g H₂O, 0.1845 g Ag. — 0.1520 g Sbst.: 0.0849 g Ag.

C₄H₅O₂Ag. Ber. C 24.88, H 2.61, Ag 55.93.

Gef. » 24.63, » 2.62, » 56.13, 55.85.

Damit ist bewiesen, daß die flüchtigen Säuren aus Cyclopropan-carbonsäure und Ameisensäure bestehen, womit gleichzeitig auch die Konstitution des Kohlenwasserstoffs und des Glykols sicher festgestellt ist.

Umwandlungen des Methyl-cyclopropyl-carbinols (II):
Darstellung des Jodids C_5H_9J .

Zu rotem Phosphor, der mit Alkohol übergossen war, wurde nach und nach die der Gleichung $3C_5H_{10}O + P + J_2 = 3C_5H_9J + P(OH)_3$ entsprechende Menge feingepulvertes Jod hinzugefügt. Nach einigen Stunden wurde das Jodid bei 18–20 mm Druck aus dem Wasserbade abdestilliert und in der gebräuchlichen Weise gereinigt. Schon bei der ersten Destillation ging das Produkt bei 59–61° über. Ausbeute 80 % der theoretischen. Bei der zweiten Destillation siedete es unter 19–20 mm Druck bei 57.5–58.5° und unter 36 mm Druck bei 69–70°. Frisch destilliert, ist das Jodid farblos, färbt sich aber beim Aufbewahren braun. Es besitzt einen charakteristischen, allylartigen Geruch.

0.4123 g Sbst.: 0.4868 g AgJ.

C_5H_9J . Ber. J 64.79. Gef. J 64.00.

$d_4^{20} = 1.597$, $d_4^{15} = 1.575$, $d_4^{20} = 1.5675$; $n_D^{15} = 1.5244$, $n_D^{20} = 1.5221$.

C_5H_9J Mol.-Refr. Ber. 37.62. Gef. 38.01.

Zum Vergleich führen wir die Eigenschaften des Jodids an, das von dem einen von uns durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf den Alkohol unter Kühlung dargestellt worden war.

Sdp.₃₅ 68°; $d_0^{20} = 1.6083$, $d_4^{15} = 1.587$, $d_4^{20} = 1.579$; Mol.-Refr. 37.34.

Auf beide Jodide wirkt Chamäleon-Lösung unter momentaner Entfärbung ein.

Überführung des Jodids in Piperylen, $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$.

Reines Jodid wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol und der doppelten Menge Kali (im Vergleich zu der nach der Gleichung $C_5H_9J + KOH = C_5H_8 + KJ + H_2O$ berechneten) in Einschmelzrohren 2½–3 Stdn. zuerst auf 60–70°, dann auf 90–95° erwärmt. Die in der üblichen Weise abgeschiedenen und getrockneten Produkte der Reaktion wurden destilliert. Bei der ersten Destillation des aus 60 g Jodid erhaltenen Öls ergab sich Folgendes:

bis	50° (hauptsächlich bei 42°)	14.4 g
bei	50–53°	2–3 Tropfen
»	53–145°	2.3 g.

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff entspricht ungefähr 70 % der theoretischen. Nach zwei Destillationen siedete der Kohlenwasserstoff unter 748 mm Druck bei 41.8–42.2° (Thermometer von Anschütz im Dampf).

0.1480 g Sbst.: 0.4777 g CO₂, 0.1593 g H₂O.

C₅H₈. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.03, » 11.90.

$d_4^{20} = 0.697$, $d_4^{10} = 0.688$, $d_4^{15} = 0.6827$; $n_D^{10} = 1.4366$, $n_D^{15} = 1.43393$.

C₅H₈. Mol.-Refr. Ber. 24.35. Gef. 25.93.

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff mit großer Energie ein, wobei sich ein festes Bromid bildet. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, stellt es lange Prismen dar, die bei 116° schmelzen, also α , β , γ , δ -Tetrabrom-*n*-pentan, CH₃.CHBr.CHBr.CHBr.CH₂Br, sind. Dies alles beweist, daß Piperylen vorlag und das von uns dargestellte Jodid einer von den beiden folgenden Strukturformeln entsprechen muß, von denen wir die erstere für die wahrscheinlichere halten:

CH₂:CH.CH₂.CH(J).CH₃ bzw. CH₃.CH:CH.CH(J).CH₃.

Es ist somit festgestellt, daß bei der Einwirkung von Jod und Phosphor und auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 0° der Cyclopropan-Ring zu einer Verbindung mit doppelter Bindung isomerisiert wird. Die Leichtigkeit der Isomerisation ist in diesem Falle sehr groß. Im Vergleich mit dem Methyl-cyclopropyl carbinol ist das Cyclopropyl-carbinol viel beständiger, wenigstens gegenüber der Bromwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur. Unter diesen Bedingungen bleibt der Cyclopropan-Ring des primären Alkohols intakt, und nur beim Erwärmen tritt die Aufspaltung des Kohlenstoff-Dreiringes unter Bildung von CH₂:CH.CH₂.CH₂.Br ein, aus welchem dann als Endprodukt die Verbindung CH₃.CHBr.CH₂.CH₂.Br hervorgeht.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Methyl-cyclopropyl-carbinol.

Es wurde auch die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln: Essigsäure-anhydrid, Oxalsäure und Phosphorsäure-anhydrid auf den sekundären Alkohol untersucht, um auch auf diesem Wege das Vinyl-cyclopropan zu erhalten. Diese Versuche führten jedoch nicht zum Ziel bzw. gaben überhaupt kein greifbares Resultat; nur bei Anwendung von Essigsäure-anhydrid wurde eine definierte Verbindung, der noch nicht beschriebene Essigsäure-ester des Alkohols, erhalten.

12 g Methyl-cyclopropyl-carbinol wurden mit 24 g frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid in einem mit Kühler und Vorlage verbundenen Kolben (zuletzt bis auf 190°) erwärmt, wobei alles überging. Die Vorlage war mit einer Brom enthaltenden Waschflasche vereinigt. Es wurden auf diese Weise etwa 21 ccm eines mit Alkalilauge gewaschenen Destillats erhalten, das hiernach mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich destilliert wurde. Ausbeute 16.9 g; Sdp.₇₄₁ 134—139° (Hauptmenge bei 138°). Bei nochmaliger Destillation ergaben sich 13.5 g eines unter 747 mm Druck bei 138—139° siedenden Produktes.

0.1854 g Sbst.: 0.4459 g CO₂, 0.1577 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.62, H 9.37.

Gef. » 65.59, » 9.45.

$d_4^0 = 0.949$, $d_4^{10} = 0.939$, $d_4^{15} = 0.931$; $n_D^{10} = 1.4200$, $n_D^{15} = 1.4182$.

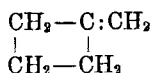
Mol.-Refr. Ber. 33.79. Gef. 34.51.

Diese Resultate beweisen, daß bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid sich in normaler Weise (ohne Isomerisation) der Essigsäure-ester des Methyl-cyclopropyl-carbinols bildet. Da sich mit Brom auch kein Bromid erhalten ließ, muß man schließen, daß bei obiger Reaktion auch nicht als Nebenprodukt ein Kohlenwasserstoff entstanden war.

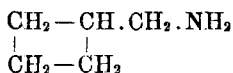
295. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Methylen-cyclo-butan und Dimethyl-[cyclobutyl-methyl]-amin.

(Eingegangen am 1. März 1922.)

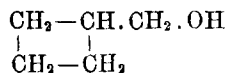
Um 1-Methylen-cyclobutan (I.) darzustellen, haben wir zuerst die gebräuchlichen Methoden geprüft, indem wir 1. das salpetrigsaure Salz desamins (II.) der Zersetzung durch Wärme unterwarfen, 2. auf den Alkohol (III.) Oxalsäure einwirken ließen oder 3. ihn in



I.



II.



III.

sein Jodid überführten und auf dieses letztere mit alkoholischem Kali einwirkten. Doch haben wir bei allen diesen Reaktionen immer statt des Methylen-cyclobutans das isomere Cyclopenten erhalten¹⁾. Außerdem haben wir noch 4. versucht, nach der Methode von Harries, d. h. durch Destillation des [Cyclobutyl-methyl]-amin-Phos-

¹⁾ C. 1910, II 1749.