

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.

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

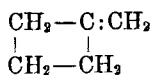
Mol.-Refr. Ber. 33.79. Gef. 34.51.

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.

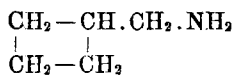
295. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Methylen-cyclo-butan und Dimethyl-[cyclobutyl-methyl]-amin.

(Eingegangen am 1. März 1922.)

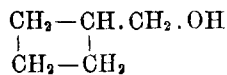
Um 1-Methylen-cyclobutan (I.) darzustellen, haben wir zuerst die gebräuchlichen Methoden geprüft, indem wir 1. das salpetrigsaure Salz desamins (II.) der Zersetzung durch Wärme unterwarfen, 2. auf den Alkohol (III.) Oxalsäure einwirken ließen oder 3. ihn in



I.



II.



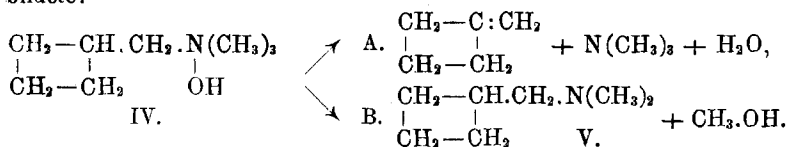
III.

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.

phats, Methylen-cyclobutan darzustellen, aber auch hier trat Isomerisation ein, da der erhaltene Kohlenwasserstoff mit Bromwasserstoffsäure das Brom-cyclopentan vom Sdp. 136—137° bildete.

Schließlich wendeten wir Hofmanns Methode an, die uns, zwar mit schlechter Ausbeute, aber doch ohne Isomerisation, zu einem cyclischen Kohlenwasserstoff führte, der seinen physikalischen Eigenschaften nach mit dem Hauptbestandteil des »Vinyl-trimethylens«¹⁾ von Gustavson übereinstimmte und folglich das gesuchte Methylen-cyclobutan (I.) war. Die geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß sich das Trimethyl-[cyclobutyl-methyl]-ammoniumhydroxyd (IV.) nur zu einem relativ geringen Betrage im Sinne der Gleichung A. und hauptsächlich nach der Gleichung B. zersetzte, wobei sich ein bisher noch unbekanntes tertiäres Amin V. bildete:



Beschreibung der Versuche.

Methylen-cyclobutan (I.).

Als Ausgangsmaterial diente uns [Cyclobutyl-methyl]-amin(II.), das durch Reduktion des Cyclobutan-carbonsäurenitrils dargestellt wurde. Um das chlorwasserstoffsäure Salz desamins in Trimethyl-[cyclobutyl-methyl]-ammoniumjodid überzuführen, verfahren wir ungefähr in der Weise, wie es in unserer voranstehenden Abhandlung über Vinyl-cyclopropan angegeben ist. Aus 49.5 g chlorwasserstoffsäurem Amin wurden dabei 94 g Jodmethylat erhalten, die 93% der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Durch Vermischen und Schütteln mit einem Überschuß an frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd wurde das Jodid in das Hydroxyd übergeführt. Die wäßrige Lösung des Hydroxyds wurde dann durch Abfiltrieren vom Silberjodid und Silberoxyd befreit und in vier Portionen (je 23 g Jodid entspr.) durch Erhitzen zersetzt. In der Vorlage, die mit einer Kältemischung gekühlt war, sammelten sich die Reaktionsprodukte: Kohlenwasserstoff (im ganzen 4 ccm), tertiäres Amin (= 30 g chlorwasserstoffsäures Salz) und Wasser. Um den Kohlenwasserstoff vom Amin zu trennen, wurde letzteres in sein Hydrochlorid übergeführt. Nach dem Abtrennen desamins wurde

¹⁾ vergl. unsere voranstehende Abhandlung über Vinyl-cyclopropan.

der Kohlenwasserstoff mehrere Male mit Wasser gewaschen, hiernach mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich der Destillation unterworfen. Sdp. 40.6—41.6° bei 32 mm Druck.

0.1310 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.1380 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 0.5827 g CO₂, 0.1904 g H₂O.

C₅H₈. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.70, 87.90, » 11.70, 11.70.

$n_D^{20} = 0.7585$, $d_4^{20} = 0.7487$, $d_4^{15} = 0.7425$; $n_D^{10} = 1.42626$, $n_D^{15} = 1.42353$.

C₅H₈. Ber. Mol.-Refr. 22.62. Gef. Mol.-Refr. 23.30.

Es liegt mithin das gesuchte Methylen-cyclobutan vor. Der Kohlenwasserstoff zeigt einen starken, etwas allylartigen Geruch.

Das Vorhandensein einer doppelten Bindung ließ sich auch durch das Verhalten desselben gegen Brom und K-Permanganat beweisen. Mit dem Halogen reagiert das Methylen-cyclobutan sehr energisch unter Bildung eines flüssigen Bromids. Chamäleon-Lösung wird momentan entfärbt. Beim Einleiten von Salpetrigsäure-anhydrid (aus As₂O₃ und Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3) in eine abgekühlte ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs tritt bald Blaufärbung ein, und nach einiger Zeit scheiden sich, hauptsächlich an den Wänden des Gefäßes, glänzende Krystalle aus. Sie wurden abgeschieden, mittels einer Tonplatte von der Mutterlauge befreit und aus warmem Essigsäure-ester umkrystallisiert. Dünne, glänzende, rhombische Blättchen. Schmp. ungefähr 140° unter Blaufärbung, wegen allmählicher Zersetzung unscharf; ebenso verhielt sich eine Kontrollprobe von C₅H₈N₂O₃, die aus dem Kohlenwasserstoff von Gustavson dargestellt war. Das Nitrosit krystallisiert in rhombischen Blättchen. Die Winkel der Rhomben wurden unter dem Mikroskop gemessen und mit denjenigen des Nitrosits aus dem Kohlenwasserstoff von G. Gustavson (aus Pentaerythrit) verglichen, wobei sich folgendes Resultat ergab:

	stumpfe Winkel	spitze Winkel
unser Präparat	98.5°	81.5°
Kohlenwasserstoff aus Pentaerythrit . . .	98.4°	81.6°

Es kann mithin kein Zweifel darüber bestehen, daß beide Substanzen miteinander identisch sind, und daß unser Kohlenwasserstoff wirklich das Methylen-cyclobutan ist.

Dimethyl-[cyclobutyl-methyl]-amin (V.).

Das aus dem Hydrochlorid durch Ätzkali abgeschiedene Amin wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers siedete die Hauptmenge (12.8 g) unter 737 mm Druck bei 123.5—124°.

Am Anschütz-Thermometer wurde ein Siedepunkt von 125.4—126° bei 740 mm Druck abgelesen.

0.1170 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 743 mm). — 0.1286 g Sbst.: 14.2 ccm N (18.5°, 741 mm).

$C_7H_{15}N$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.59, 12.39.

$d_4^0 = 0.8143$, $d_4^{10} = 0.8056$, $d_4^{15} = 0.8019$; $n_D^{10} = 1.4356$, $n_D^{15} = 1.43408$.

$C_7H_{15}N$. Mol.-Refr. Ber. 36.26. Gef. 36.70.

Zur weiteren Charakterisierung des neuen Amins wurden noch einige Salze dargestellt. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus heißen wäßrigen Lösungen scheidet es sich in langen Prismen ab. Das Platinat fällt beim Versetzen einer konz. wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit starker Platinchlorid-Lösung in konzentrisch gruppierten Prismen aus. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich; nach dem Erkalten scheidet es sich in langen, glänzenden, strählig gruppierten Prismen wieder aus. Das Aurat fällt als voluminöser Niederschlag beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des salzsauren Amins mit Goldchlorid-Lösung aus. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heißem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in großen gelben Krystallen ab.

0.1960 g Sbst.: 0.085 g Au.

$C_7H_{16}NCl_4Au$. Ber. Au 43.51. Gef. Au 43.87.

Das Pikrat bildet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Amin und Pikrinsäure. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in langen, gelben Prismen vom Schmp. 130° (unscharf).

Das Jodmethylat bildet sich beim Zufügen einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge Jodmethyl zu einer ebenfalls alkoholischen, gut gekühlten Lösung des Amins. Dabei tritt starke Erwärmung ein, und nach dem Erkalten scheidet sich das Jodmethylat bereits völlig rein aus: Große, glänzende, schwach gelblich gefärbte, gut ausgebildete Krystalle.

296. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Über das Chlorhydrin und Oxyd des Methylen-cyclobutans und über die Umwandlung des ersteren in Cyclopentanon.

(Eingegangen am 1. März 1922.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben uns zur Darstellung neuer Cyclobutan-Derivate und zu einigen Umwandlungen von Verbindungen mit Cyclobutan-Ringen in Derivate des Cyclopentans geführt. Es ist bereits mehrfach festgestellt worden, daß der Cyclopentan-Ring, entsprechend der Spannungstheorie von A. d. Baeyer, am stabilsten ist und am leichtesten gebildet wird. In Bezug auf den Cyclobutan-Ring könnte man jedoch auf Grund des bisher vorliegenden Materials an Beobachtungen, von welchen ein erheblicher