

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 neuenamins 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.

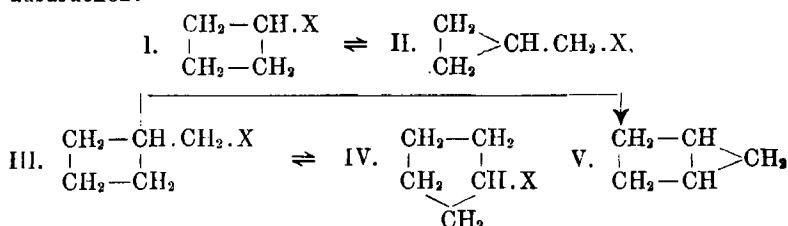
296. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Über das Chlorhydrin und Oxyd des Methylen-cyclobutans und über die Umwandlung des ersteren in Cyclopentanon.

(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

Teil in unserem Laboratorium gesammelt worden ist, und im besonderen auch auf Grund der neuesten Berechnungen der Ablenkungswinkel durch Ingold¹⁾, zu dem Schluß kommen, daß der gesättigte Kohlenstoff-Vierring sich durch eine besonders große Spannung auszeichnen und dementsprechend am meisten dazu neigen müßte, in andere ihm benachbarte cyclische Systeme überzugehen, nämlich einerseits und hauptsächlich in Derivate des Cyclopentans, andererseits aber auch in solche des Cyclopropan.

Diese Übergänge kann man allgemein durch folgende Formeln ausdrücken:



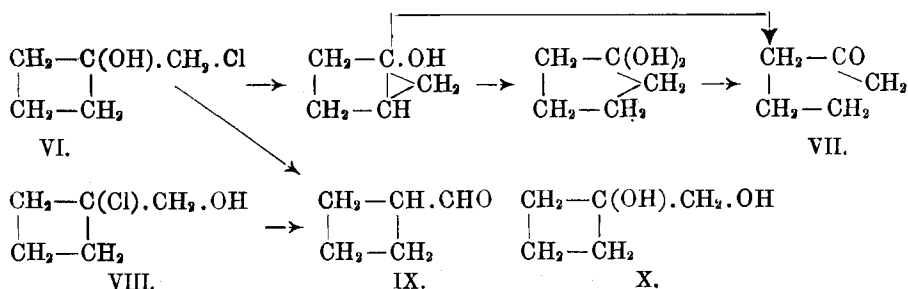
Ganz ähnliche Übergänge sind sowohl für größere Ringe (bis zu achtegliedrigen) als auch für den Trimethylenring bekannt. Betrachtet man die doppelte Bindung als den einfachsten Ring, so darf man auch den Übergang der Trimethylenverbindungen in offene Ketten mit doppelter Bindung in diese Gruppe von Umwandlungen einbeziehen.

Unter entsprechenden Bedingungen können jedoch die oben angeführten Übergänge auch in entgegengesetzter Richtung, allerdings niemals mit gleicher Leichtigkeit und Vollständigkeit, verwirklicht werden. So sei z. B. darauf hingewiesen, daß, während die Übergänge von Cyclobutan-Derivaten in Abkömmlinge des Cyclopentans sehr oft vorkommen und leicht vor sich gehen, schon die Darstellung des 1.2-Methylen-cyclobutans (V.) aus Verbindungen der Formel III. recht erschwert erscheint und Übergänge in der umgekehrten Richtung, also vom Cyclopentan zum Cyclobutan (IV. \rightarrow III.) sehr selten beobachtet bzw. kaum sicher bekannt sind.

Wie nun im experimentellen Teil gezeigt wird, bildet sich bei der Einwirkung von Bleioxyd und Wasser auf das aus 1-Methylen-cyclobutan²⁾ dargestellte Chlorhydrin (VI.) in guter Ausbeute Cyclopentanon (VII.) neben Spuren des Aldehyds (IX.) der Cyclobutan-carbonsäure. Die Bildung dieser Produkte kann man wie folgt ausdrücken:

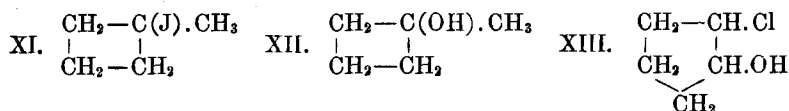
¹⁾ Soc. 119, 305 [1921].

²⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.



Der durch diese Versuche festgestellte Übergang des Chlorhydrins in Cyclopentanon wirkt, einiges Licht auf die von G. Gustavson¹⁾ beobachtete Bildung großer Mengen Cyclopentanon aus dem Dibromid des Methylen-cyclobutans (»Vinyl-trimethylens«) beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser im Einschmelzrohr auf 135–140° (nach Eltekoff). Da uns die Frage interessierte, ob für diese Isomerisation die Temperatur 140° nötig ist, wurden die betr. Versuche in unserem Laboratorium von St. W. Klokoff wiederholt. Dabei ließ sich zeigen, daß für diese Umwandlung schon mehrstündiges Erwärmen im kochenden Wasserbade und selbst Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur genügt, wenn man nur für öfteres Umschütteln Sorge trägt und der Reaktion einige Monate Zeit gibt. Destilliert man dann die flüchtigen Produkte ab, so gehen große Mengen Cyclopentanon und geringere Quantitäten des Cyclobutan-carbonsäurealdehyds über, während man im Rückstande kleine Mengen des Glykols X. findet.

Vergleicht man die Bildung des Cyclopentanons aus dem Chlorhydrin mit der aus dem Dibromid, so muß man zu der Schlußfolgerung kommen, daß beide Reaktionen einander sehr ähnlich sind, und daß auch im letzteren Falle sich als Zwischenphase die dem Chlorhydrin entsprechende Bromverbindung bilden dürfte. Daß unter gewissen Versuchsbedingungen das tertiäre Bromatom sich durch OH ersetzen lassen muß, ist aus der Leichtigkeit zu folgern, mit welcher aus dem Jodid XI. bei der Einwirkung von Wasser der entsprechende Alkohol hervorgeht.



In ähnlicher Weise ist das Auftreten eines Cyclopentan-Derivats als Zwischenphase auch bei der Oxydation des Chlorhydrins mit Salpetersäure anzunehmen. Obgleich auch bei der Oxydation anderer

¹⁾ J. pr. [2] 56, 93 [1897].

Derivate des Methylen-cyclobutans (z. B. des Glykols) und bei dem Methylen-cyclobutan selbst die Bildung von Glutarsäure konstatiert worden ist, so entsteht diese Säure doch bei keinem dieser Vorgänge in so überwiegender Menge wie bei der Oxydation des Chlorhydrins. So hat Gustavson bei der Oxydation des Methylen-cyclobutans in einem Versuche aus 10 g dieses Kohlenwasserstoffs nur ca. 2.5 g glutarsaures Barium erhalten, was etwa 1.25 g Glutarsäure entspricht. Unser Versuch ergab dagegen 2.8 g Glutarsäure aus 5 g Chlorhydrin. Auf die Ähnlichkeit zwischen der Bildung des Cyclopentanons aus dem Dibromid nach Eltekoff und der Entstehung der Glutarsäure bei der Oxydation wurde, wie noch erwähnt sei, schon von Gustavson ausdrücklich hingewiesen, doch war seine Interpretation des Vorgangs eine ganz andere.

Beschreibung der Versuche.

1-Methylen-cyclobutan¹⁾(»Vinyl-trimethylen« von Gustavson, aus dem Tetrabromid des Pentaerythrits, Frakt. 40—41.6°), wurde der Einwirkung von unterchloriger Säure unterworfen und so in das Chlorhydrin (VI. bzw. VIII., s. u.) übergeführt. Zu diesem Zweck fügten wir ein bestimmtes Quantum des Kohlenwasserstoffs unter guter Kühlung zu der theoretischen Menge unterchloriger Säure hinzu, die durch Einwirkung von verd. Essigsäure auf eine Chlorkalk-Lösung (1.9—3.6-proz.) dargestellt worden war. Nach Beendigung der Reaktion wurde von unlöslichen Produkten mittels eines nassen Filters getrennt, mit Kochsalz gesättigt und 5-mal mit Äther extrahiert; dann wurde die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der ersten Destillation ging das Chlorhydrin innerhalb von 2—3° über. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 50 %. Für die Analyse und zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurde ein 3-mal destilliertes Chlorhydrin verwendet.

Sdp.: 64.5° bei 20 mm, 83° bei 47 mm,

75° » 33 » , 158° » 747 » .

0.2395 g Sbst.: 0.4385 g CO₂, 0.1603 g H₂O. — 0.2202 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.1498 g H₂O. — 0.4203 g Sbst.: 0.5001 g Ag Cl. — 0.3176 g Sbst.: 0.3760 g Ag Cl.

C₅H₉O Cl. Ber. C 49.79, H 7.47, Cl 29.45.

Gef. » 49.91, 49.81, » 7.43, 7.51, » 29.47, 29.33.

$d_4^0 = 1.1657$, $d_4^{15} = 1.1502$, $d_4^{20} = 1.1448$; $n_D^{15} = 1.1657$.

Mol.-Refr. Ber. 29.47. Gef. 29.47.

¹⁾ vergl. B. 55, 2727 [1922].

Daß bei Einwirkung der unterchlorigen Säure keine Isomerisation eingetreten und unser Chlorhydrin somit ein Cyclobutan-Derivat ist, kann man daraus schließen, daß es verschieden ist von dem von Meiser¹⁾ erhaltenen Chlorhydrin, welches ein Cyclopentan-Derivat der Formel XIII. darstellt. Während unser Chlorhydrin unter 20 mm Druck bei 64.5° siedet, liegt der Sdp. des Chlorhydrins von Meiser beträchtlich höher, nämlich unter 15.5 mm Druck bei 81–82°. Zieht man diesen Unterschied in den Siedepunkten, sowie die von Markownikoff aufgestellte und von Krassuski experimentell bestätigte Regelmäßigkeit in Betracht, der zufolge sich das Hydroxyl der unterchlorigen Säure an das wasserstoff-ärmste Kohlenstoffatom zu addieren pflegt, so darf man schließen, daß unser Chlorhydrin hauptsächlich aus der Verbindung VI. bestehen und nur geringe Mengen des Isomeren VIII. enthalten wird.

Das Phenyl-urethan entsteht beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Chlorhydrin und Phenylisocyanat im Wasserbade auf 70–80°, wobei die Reaktionsmasse fest wird. Zur Reinigung wird es aus Chloroform, worin es sehr leicht löslich ist, mit Petroläther gefällt. Nadeln vom Schmp. 112.5–113° (das Phenyl-urethan des 2-Chlor-cyclopentanol schmilzt bei 107–108°).

Einwirkung von Bleioxyd und Wasser auf das Chlorhydrin.

10 g Chlorhydrin wurden mit 25 g Bleioxyd und 50 ccm Wasser am Rückflußkühler erwärmt. Die Reaktion ging unter Wärmeentwicklung vor sich; nach 4 Stdn. wurden die flüchtigen Produkte abdestilliert. Das Destillat schied sich in 2 Schichten; es zeigte die Aldehyd-Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure, bestand aber hauptsächlich aus Cyclopentanon, das in der üblichen Weise abgeschieden und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Die Ausbeute an Rohketon, das zwischen 127–138°, hauptsächlich aber zwischen 129–134°, überging, betrug ungefähr 6 g, entspricht also 60 % der theoretischen.

Zur näheren Charakterisierung des Cyclopentanons wurden noch das Oxim und Semicarbazon dargestellt. Ersteres wies, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmp. 58.5° auf; es wirkt auf polarisiertes Licht ein und bildet federförmige Aggregate. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Semicarbazon wurde analysiert.

0.1005 g Subst.: 27.45 ccm N (22°, 740 mm).

$C_5H_{11}ON_2$. Ber. N 29.79. Gef. N 29.85.

Oxydation des Chlorhydrins mit Salpetersäure.

5 g Chlorhydrin wurden mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 im Wasserbade am Rückflußkühler oxydiert. Nachdem die

¹⁾ B. 32, 2051 [1899].

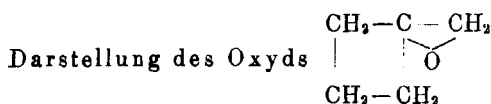
energische, unter Entwicklung von Wärme und roten Stickstoffoxyden verlaufene Reaktion zum Stillstand gekommen war, wurde das Gemisch noch 3 Stdn. erwärmt. Dann wurden die flüchtigen Produkte abdestilliert; das Destillat enthielt Chlorwasserstoffsäure und in sehr geringer Menge eine ölige, saure Substanz. Der Rückstand im Destillationsgefäß verwandelte sich in eine feste, krystallinische Masse, die aus nichtflüchtigen zweibasischen Säuren bestand, aber noch mit geringen Mengen öligler Produkte durchtränkt war. Die durch Extrahieren mit etwas Äther von den öligen Beimischungen befreiten Säuren wurden mit Chloroform in Glutarsäure und Bernsteinsäure geschieden. Beide Säuren wurden zur endgültigen Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden etwa 2.8 g reiner Glutarsäure und 0.4 g Bernsteinsäure erhalten.

Die Glutarsäure (glänzende Blättchen, Schmp. 95–95.5°) wurde analysiert:

0.1959 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.1059 g H₂O.
 C₅H₈O₄. Ber. C 45.44, H 6.10,
 Gef. » 44.94, » 6.09,

und auch mittels ihres charakteristischen Zinksalzes identifiziert, das sich beim Erwärmen der wäßrigen Lösung krystallinisch ausscheidet.

Die Bernsteinsäure schmolz bei 185–186°. Das ölige, chlorhaltige Nebenprodukt konnte wegen seiner geringen Menge nicht in reinem Zustande erhalten werden; man kann deshalb nur vermuten, daß es 1-Chlor-cyclobutan-1-carbonsäure war.



Dieses Oxyd wurde bei der Einwirkung von starker wäßriger Kalilauge (100 g 85-proz. KOH in 65 ccm Wasser) auf das Chlorhydrin in der Wärme erhalten. Die Reaktion tritt bereits beim Vermischen von selbst ein und wird von Wärmeentwicklung und Verharzung begleitet. Nach ihrer Beendigung wurden die flüchtigen Produkte abdestilliert.

Die Ausbeuten an Oxyd schwankten; so ergaben z. B. 8 g Chlorhydrin und 12 ccm Kalilauge von obiger Konzentration ein Oxyd, welches nach nochmaliger Destillation über einigen Stückchen festen Kalis und dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 90–98° (hauptsächlich bei 92–95°) siedete und etwa 2.8 g wog. Ausbeute mithin 51 % der theoretischen.

Das in mehreren Versuchen erhaltene Oxyd wurde vereinigt und nach abermaligem Trocknen mit Chlorcalcium über Natrium destilliert. Das nunmehr unter 754 mm Druck bei 89–92° siedende Präparat

stellte eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, etwas stechendem Oxyd-Geruch dar.

0.1665 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.1471 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.1326 g H₂O.

C₅H₈O. Ber. C 71.43, H 9.52,
Gef. » 70.59, 70.62, » 9.81, 10.09.

$d_4^0 = 0.9284$, $d_4^{15} = 0.9133$; $n_D^{15} = 1.4230$.

Mol.-Refr. Ber. 22.53. Gef. 23.44.

Das von Meiser (l. c.) dargestellte Cyclopenten-oxyd siedet dagegen bei 102°. Vergleichen wir diesen Siedepunkt mit dem des entsprechenden Glykols (226°), so ist die Differenz 124°. Da das unserem Oxyd entsprechende Glykol X. bei 206—207° siedet, so müßte man, unter Annahme der gleichen Differenz für unser Oxyd einen Siedepunkt von ungefähr 83° erwarten, der in der Tat nicht weit von der von uns gefundenen Siedetemperatur entfernt liegt.

Schließlich ließ sich die in der Überschrift gegebene Strukturformel auch noch durch die

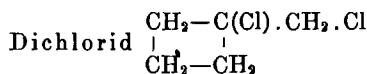
Isomerisation des Oxyds zum Cyclobutan-carbonsäurealdehyd

sicherstellen. Tropft man das Oxyd zu wasserfreiem Zinkchlorid hinzu, so tritt eine energische Reaktion ein; das Gemisch erwärmt sich, und es destilliert ein Teil der Reaktionsprodukte über. Man beendet die Destillation, indem man das Reaktionsgefäß erwärmt. Das Destillat hat ausgesprochenen Aldehyd-Geruch, gibt eine feste Bisulfit-Verbindung und färbt Fuchsin-schweiflige Säure intensiv rotviolett. Von Silberoxyd wird der Aldehyd in ein Silbersalz übergeführt, das sich aus heißem Wasser in farblosen Krystallen ausscheidet.

0.0825 g Sbst.: 0.0429 Ag.

C₅H₇O₂Ag. Ber. Ag 52.13. Gef. Ag 52.00.

Somit ist bewiesen, daß sowohl das Chlorhydrin, wie auch das Oxyd, Cyclobutan-Derivate sind, und daß sowohl bei der Einwirkung von Bleioxyd und Wasser, wie auch bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Isomerisation zu Cyclopentan-Derivaten vor sich geht.



Bei Beschreibung der Darstellung des Chlorhydrins haben wir erwähnt, daß sich dabei auch ein in Wasser unlösliches Produkt bildet. Um letzteres vom Chlorhydrin zu befreien, haben wir es mit dem 10-fachen Volumen Wasser behandelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation bei vermindertem Druck unterworfen. Es siedete unter 36 mm Druck bei 67—69°.

0.2728 g Sbst.: 0.5622 g AgCl. — 0.2081 g Sbst.: 0.4287 g AgCl.

$C_4H_8Cl_2$. Ber. Cl 51.00. Gef. Cl 50.96, 50.92.

$d_4^0 = 1.1928$, $d_4^{15} = 1.1772$; $n_D^{15} = 1.4756$.

Mol.-Refr. Ber. 32.82. Gef. 33.28.

Seinen Eigenschaften und seiner Darstellungsweise nach liegt mithin hier das in der Überschrift formulierte, normale Produkt der Addition von Chlor an 1-Methylen-cyclobutan vor.

297. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Darstellung von Cyclobutanon durch pyrochemische Zersetzung der 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure.

(Eingegangen am 1. März 1922.)

Das Cyclobutanon, welches von N. Kishner¹⁾ im Jahre 1904 aus dem Amid der 1-Brom-cyclobutan-1-carbonsäure zuerst erhalten worden ist, gehört zu den schwer zugänglichen Substanzen, da die Ausbeute bei dieser Reaktion nur 15% der theoretischen beträgt. Obgleich geringe Mengen dieses Ketons später auch von uns und anderen Forschern bei verschiedenen Reaktionen einfacher cyclischer Verbindungen beobachtet worden sind, ist diese Substanz, die in verschiedenen Beziehungen Interesse beanspruchen darf, bis jetzt doch noch sehr wenig untersucht, und auch von ihren Derivaten ist bisher nur ein Semicarbazon bekannt geworden.

Unter diesen Verhältnissen war es natürlich wünschenswert, zu versuchen, noch andere Darstellungsmethoden aufzufinden. Da aus der Literatur bekannt ist, daß α -Oxy-carbonsäuren unter verschiedenen Bedingungen, namentlich auch bei pyrochemischer Zersetzung, mitunter glatt in Aldehyde oder Ketone zerfallen²⁾, stand zu hoffen, daß es gelingen würde, Cyclobutanon aus 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure zu gewinnen.

Die zur Darstellung der 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure nötige 1-Brom-cyclobutan-1-carbonsäure wurde nach dem Verfahren von Perkin³⁾ dargestellt, wobei z. B. aus 48 g Cyclobutan-carbonsäure 71 g bromierter Säure erhalten wurden. Die Säure siedete unter 40–50 mm Druck bei 145–155° und war krystallinisch.

¹⁾ Kishner, C. 1905, I 1220.

²⁾ Die Literaturangaben finden sich in Viktor Meyer und Paul Jacobsons Lehrb. I. Bd., 2. Tl., S. 514.

³⁾ Soc. 61, 42 [1892].