

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.

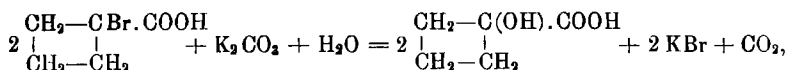
¹⁾ Kishner, C. 1905, I 1220.

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

³⁾ Soc. 61, 42 [1892].

Da die Ausbeute von 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure bei Perkin im günstigsten Fall 35% der theoretischen betrug, bemühten wir uns, durch Veränderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute zu erhöhen. Perkin stellte die Oxy-säure durch Erwärmen der bromierten Säure mit einer wäßrigen Lösung von kaustischem Alkali mittlerer Konzentration her.

Nach einigen Vorversuchen blieben wir bei folgender Darstellungsmethode stehen: Die 1-Brom-cyclobutan-1-carbonsäure wurde mit der doppelten Menge Wasser und der theoretischen, nach folgender Gleichung:



berechneten Menge Kaliumcarbonat 5 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde das Wasser abdestilliert (etwa $\frac{2}{3}$ Vol.), ausgeschiedenes Kaliumbromid abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und die Oxy-säure 20-mal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers im luftverdünnten Raum wurde ein dicker Sirup erhalten, welcher halogenfrei war und in der Hauptsache die Oxy-säure und deren Anhydride darstellte. Um das Produkt vom Äther und Spuren Wasser zu befreien, ließ man es einige Zeit im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Bei einem Versuche wurden aus 25 g Brom-cyclobutan-carbonsäure 15 g eines Präparats dieser Art erhalten, dessen Gewicht sich bei längerem Verweilen im Exsiccator nicht mehr änderte, während die Theorie 16.2 g erwarten ließ; die Ausbeute entsprach mithin 94% der theoretischen.

Dieses Rohprodukt wurde entweder direkt der pyrochemischen Zersetzung unterworfen oder auf einem der beiden folgenden Wege weiter verarbeitet:

Bei einigen Versuchen unterwarfen wir es der Destillation unter einem auf 8–10 mm verminderten Druck. Nach dem Abdestillieren des Vorlaufes stieg das Thermometer rasch auf 160°, und bei 168–170° ging die Oxy-säure als farbloses, sehr dickflüssiges Liquidum über, während etwa die Hälfte der im ganzen angewandten Substanzmenge im Destillationsgefäß als feste, mit einer dicken Flüssigkeit durchtränkte Masse zurückblieb. Diese festen Produkte waren Anhydride der Oxy-säure, wie durch Versuche festgestellt wurde.

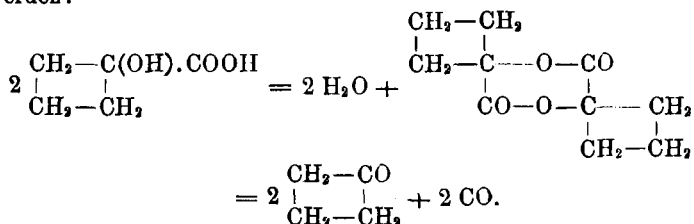
In anderen Fällen wurde die Oxy-säure von den Anhydriden durch Behandeln mit Wasser befreit, wobei sie in Lösung ging und leicht von den schwer löslichen Anhydroprodukten getrennt werden konnte. Da die 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure und einige Salze derselben bereits von Perkin untersucht sind, begnügten wir uns mit dem Studium ihrer pyrochemischen Zersetzung; dagegen haben wir uns mit dem krystallinischen Anhydrid, das schon Perkin erwähnt, aber nicht näher untersucht hat, etwas eingehender beschäftigt.

Da das oben erwähnte sirupartige Rohprodukt aus der Oxy-säure und ihren Anhydriden besteht und nach Versuchen von Bagard ¹⁾ diese Anhydride bei Zersetzung durch Wärme sogar bessere Ausbeuten an Aldehyden geben als die Oxy-säuren selbst, so haben wir, um Cyclobutanon zu erhalten, die der Destillation noch nicht unterworfenen Oxy-säure und ihre Anhydride direkt der pyrochemischen Zersetzung unterworfen.

Diese Zersetzung beginnt bei 270° (Thermometer in der Flüssigkeit) und geht hauptsächlich bei 280—300° vorstatten; sie ist von der Entwicklung beträchtlicher Gasmengen begleitet (etwa 700—800 ccm aus 10 g zersetzter Substanz). Die Gase bestehen hauptsächlich aus Kohlenoxyd, das durch die gebräuchlichen Reaktionen: Brennen mit bläulicher Flamme, Absorption durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung, identifiziert wurde. Außerdem enthalten die Gase etwa 10% Kohlendioxyd. Im Destillationsgefäße verblieb eine schwarze, pechartige Masse, die Naphtha-Geruch besaß und nach dem Erkalten sich in eine feste, glasige, ebenfalls schwarze Substanz verwandelte.

Das flüssige Destillat bestand aus zwei Schichten und zeigte saure Reaktion. Beim abermaligen Destillieren ging die Hauptmenge bei 92—100° über, nur einige Tropfen folgten bei 100—102°; dann stieg die Temperatur rasch, und es trat unter Bräunung und Verharzung die Zersetzung des Rückstandes ein.

Behufs Abscheidung des Cyclobutanons wurde das wäßrige Destillat mit Pottasche gesättigt, wobei die Flüssigkeit sich braun färbte. Die obere, das Cyclobutanon darstellende Schicht wurde abgetrennt und das Keton entweder als Semicarbazon oder Bisulfit-Verbindung isoliert. Die Bildung von Cyclobutanon, Kohlenoxyd und Wasser aus der Oxy-säure kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Bezüglich des harzartigen Rückstandes läßt sich lediglich vermuten, daß er aus Kondensationsprodukten von Cyclobutanon und möglicherweise auch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (etwa Cyclobuten) bestehen dürfte.

¹⁾ Bl. [4] 1, 307 [1907].

Das in der gewöhnlichen Weise dargestellte Semicarbazon wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und so in charakteristischen, perlmutterglänzenden, federförmigen Aggregaten erhalten, die bei raschem Erwärmen unter Zersetzung bei 212° schmolzen.

0.1528 g Sbst.: 0.2638 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.0741 g Sbst : 21.85 ccm N (17°, 739 mm).

C₅H₉ON₃. Ber. C 47.24, H 7.09, N 33.07.

Gef. » 47.07, » 7.27, » 33.06.

Besondere Versuche stellten fest, daß bei der Wärme-Zersetzung der festen Anhydride, von welchen weiter unten noch die Rede sein wird, sich ebenfalls Cyclobutanon bildet. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß schon Perkin die Entwicklung von CO bei der Einwirkung starker Schwefelsäure auf 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure beobachtet und die Vermutung ausgesprochen hat, daß sich dabei auch das damals noch unbekannte Cyclobutanon bilde; doch hat er diese Reaktion nicht näher untersucht.

Dibenzal-cyclobutanon.

Es war interessant, zu untersuchen, ob auch Cyclobutanon wie Ketone mit größeren Ringen eine Dibenzalverbindung zu bilden imstande wäre. Das wie oben angegeben erhaltene und über die Bisulfit-Verbindung gereinigte Cyclobutanon wurde deshalb in etwa 20 Vol. Alkohol von ungefähr 60% mit der theoretischen Menge Benzaldehyd gemischt und mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Bald schied sich das Dibenzal-cyclobutanon teilweise in gelblichen, kleinen Nadeln, teilweise in der Form einer Emulsion ab, die sich jedoch rasch in die feste Verbindung verwandelte. Die Ausbeute an Rohprodukt ist sehr gut, aber die Verbindung ist sehr schwer zu reinigen. In wäßrigem Alkohol und in Äther ist sie fast völlig unlöslich; in Benzol ist sie dagegen löslich und scheidet sich daraus in sehr kleinen Krystallen wieder ab. Sehr leicht löslich ist sie in heißem Chloroform, aus welchem sie sich beim raschen Erkalten in kleinen, beim langsamen Abkühlen aber in großen Blättchen ausscheidet. Schmp. 170—171°. Mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure färbt sich das Dibenzal-cyclobutanon orangerot.

0.1181 g Sbst.: 0.3764 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₁₈H₁₄O. Ber. C 87.77, H 5.73.

Gef. » 86.92, » 5.82.

Unsere Versuche beweisen, daß man durch pyrochemische Zersetzung der rohen 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure Cyclobutanon mit einer Ausbeute von 15% der theoretischen darstellen kann. Da wir nur ungenügende Mengen der Ausgangsmaterialien hatten, sollen die

weiteren Versuche zeigen, inwieweit die Veränderung der Reaktionsbedingungen die Ausbeute an Cyclobutanon zu erhöhen vermag.

Anhydride der 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure.

Wie oben erwähnt, bilden sich sowohl bei der Darstellung der Oxy-säure, wie auch bei der Destillation derselben Anhydroprodukte. Einige dieser Anhydride sind nicht krystallinisch und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, andere sind leichter löslich und krystallinisch.

A) Die krystallinische Substanz, die beim Abdestillieren der Oxy-säure unter 8—10 mm Druck im Destillationsgefäß zurückbleibt oder beim Durcharbeiten des Rohprodukts der Reaktion (s. o.) mit Wasser nicht in Lösung geht, wurde durch Umkrystallisieren aus warmem verd. Alkohol oder aus heißem Wasser gereinigt. Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol und absol. Alkohol. Schmp. 65°.

0.2082 g Sbst. (aus Wasser umkrystallisiert): 0.4610 g CO₂, 0.1291 g H₂O.
— 0.1969 g Sbst. (aus Benzol): 0.4367 g CO₂, 0.1215 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 60.39, 60.49, » 6.86, 6.86.

Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode in Äther:

0.2269 g Sbst., 12.44 g Äther: Δ 0.181°. — 0.4488 g Sbst., 12.44 g Äther: Δ 0.36°.

C₁₀H₁₂O₄. Mol.-Gew. Ber. 196. Gef. 216, 215.

Bestimmung des Molekulargewichts nach der kryoskopischen Methode in Benzol:

0.1082 g Sbst., 11 g Benzol: Δ 0.052°. — 0.1863 g Sbst., 11 g Benzol: Δ 0.123.

[C₁₀H₁₂O₄]₂. Mol.-Gew. Ber. 392. Gef. 368, 389.

B) Neben dem eben beschriebenen, krystallisierten Anhydrid bildeten sich bei der Destillation der rohen 1-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäure auch nicht krystallisierende, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Anhydride. Diese letzteren zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bildung von Cyclobutanon. Sie sind gegen Wasser sehr widerstandsfähig, wie folgender Versuch zeigt: Beim 5-stündigen Erwärmen der Substanz mit einem Überschuß an Wasser im Einschmelzrohr auf 100° und selbst auf 120° tritt keine Veränderung ein. Bei 150—160° trat eine Explosion ein, doch gelang es, die feste Substanz zu sammeln, die aber ganz anders aussah als die ursprüngliche. Sie stellte eine sehr leichte, poröse, faserige Masse dar, die an Hollundermark erinnerte, während das Ausgangsmaterial ziemlich schwere Stückchen bildete.

0.1340 g Subst.: 0.2837 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₂₀H₂₆O₉. Ber. C 58.54, H 6.34.

Gef. » 58.75, » 6.49.

Der empirischen Formel nach entspricht diese Substanz einem Anhydrid 4 C₅H₈O₃ — 3 H₂O, doch ist ihr Molekulargewicht wahrscheinlich viel größer, d. h. [C₂₀H₂₆O₉]_n. Wegen der Unlöslichkeit des Produktes konnte eine Bestimmung leider nicht ausgeführt werden.

298. N. J. Putochin: Zur Synthese des Pyrrolidins: Reduktion von Pyrrol durch katalytische Hydrierung.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie zu Moskau.]

(Eingegangen am 1. März 1922.)

Im Zusammenhang mit den im hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten über hydrierte, stickstoff-haltige, heterocyclische Verbindungen¹⁾ sah ich mich veranlaßt, nach einem möglichst rationellen Verfahren zur Darstellung von Pyrrolidin Umschau zu halten. Von den verschiedenen, hierfür bereits in Vorschlag gebrachten Methoden wählte ich die katalytische Hydrierung des Pyrrols nach Padoa²⁾ und die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus δ -Chlor-*n*-butylamin nach Gabriel³⁾. Das ersterwähnte Verfahren erwies sich hinsichtlich der Ausbeute als wenig ergiebig; da es jedoch vom rein chemischen Standpunkt aus recht interessant ist, habe ich mich mit ihm etwas eingehender beschäftigt und mich bemüht, die Natur sämtlicher, bei der katalytischen Reduktion des Pyrrols auftretender Produkte aufzuklären.

Als Ausgangsmaterial diente Pyrrol, das synthetisch aus Milchsücker gewonnen war. Die Reduktion selbst wurde, unter Verwertung der im »Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden«⁴⁾ enthaltenen Anleitung und unter Benutzung der von Padoa gegebenen Hinweise durchgeführt. Als Katalysator diente Nickel⁵⁾, das aus Nickeloxyd durch Reduzieren bei 350° erhalten worden war. Die Hydrierung des Pyrrols ging bei 200° vor sich. Die Produkte wurden fraktioniert, nachdem sie von unveränderter Ausgangsbasis durch Überführen in die salzsauren Salze getrennt, dann mit Alkali wieder abgeschieden und mit Ätzkali getrocknet worden waren.

¹⁾ vergl. auch die auf S. 2749 dieses Heftes folgende Abhandlung.

²⁾ G. 36, II 317 [1906].

³⁾ B. 24, 3234 [1891].

⁴⁾ vergl. Bd. 4, 770 [1910].

⁵⁾ Über die katalytische Hydrierung des Pyrrols bei Gegenwart von Platin und Eisessig bzw. von Palladiummoor vergl. Willstätter und Hatt, B. 45, 1477 [1912], 46, 4110 Anm. 2 [1913].