

Die Base wird aus der wäßrigen Chlorhydrat-Lösung mit Ammoniak erhalten. Aus absol. Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 250–251°.

Yohimbin (Schmp. 234°): 0.1430 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.1072 g Sbst.: 0.2788 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₃N₂. Ber. C 71.14, H 7.40. Gef. C 71.14, 70.93, H 7.17, 7.43.

Yohimbin-Chlorhydrat: 0.0912 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 0.2460 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₃N₂·HCl. Ber. C 64.50, H 6.97. Gef. C 64.78, 64.51, H 7.02, 7.08.

Yohimbäthylin (Schmp. 189°): 0.1000 g Sbst.: 0.2614 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.0928 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₂₂H₂₈O₃N₂. Ber. C 71.69, H 7.66. Gef. C 71.29, H 7.12, 7.88, 7.69.

Yohimbäthylin-Chlorhydrat: 0.0706 g Sbst.: 0.1694 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 0.2115 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₂₂H₂₈O₃N₂·HCl. Ber. C 65.23, H 7.22. Gef. C 65.44, 65.40, H 7.40, 7.52.

Drehung des Iso-yohimbin-Chlorhydrates in Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = +2.20^\circ \times 2.8628 \times 2.0851 / 0.0604 \times 2.0936 = +103.8^\circ.$$

124. N. D. Zelinsky und B. A. Kasansky: Über Cyclobutyl-essigsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Bei der Synthese der Cyclobutyl-essigsäure gingen wir vom Cyclobutan-dicarbonsäureester-(I.1) aus, den wir nach Kishner¹⁾ aus Trimethylen-chlorbromid und Natrium-Malonester darstellten. Einige Operationen ergaben uns 253 g des genannten Esters vom Sdp.₈ 96–98°. Dieser Ester²⁾ wurde mittels metallischen Natriums in Gegenwart von absol. Alkohol reduziert, das Reaktionsprodukt mit möglichst wenig Wasser zersetzt und der Alkohol unter Anwendung eines Dephlegmators abgetrieben. Die ausgeschiedene Schicht wurde in Äther aufgenommen, während die alkalische Lösung einige Tage im Extraktor mit Äther behandelt wurde. Die vereinigten Äther-Auszüge wurden mittels geschmolzener Pottasche getrocknet und das aus Cyclobutyl-carbinol und 1.1-Dimethylol-cyclobutan bestehende Reaktionsprodukt, nach Beseitigung des Äthers, fraktioniert. Der Alkohol ging bei 142–143° (gew. Druck) über, das Glykol bei 129–130° (13 mm). Bei den einzelnen Versuchen erreichte die Ausbeute an Cyclobutyl-carbinol 45% und an Glykol 10%.

Cyclobutyl-carbinoljodid, C₄H₇·CH₂·J.

Das Cyclobutyl-carbinol wurde der Einwirkung von trockenem rotem Phosphor und Jod ausgesetzt, und zwar in der Art, daß die Reaktion möglichst langsam verlief. Nach Zusatz der gesamten Jodmenge wurde das Gemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute an Jodid betrug 65%.

Sdp.₁₆ 59°; $d_4^{20} = 1.6853$; $n_D^{20} = 1.5408$; Mol.-Refr. = 36.53, ber. für C₅H₉J 36.08. Das Inkrement der Molekular-Refraktion beträgt 0.45, entspricht also dem Tetramethylen-Ring.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, I 507 [1905].

²⁾ Zelinsky und Ujedinow, B. 46, 1093 [1913].

Cyclobutyl-essigsäure, $C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Das Cyclobutyl-carbinoljodid wurde unter den üblichen Bedingungen mit Magnesium umgesetzt und alsdann Kohlensäure eingeleitet. Die feste Komplexverbindung wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen, nach dessen Beseitigung sie in das Natriumsalz übergeführt und aus diesem dann wieder im freien Zustande abgeschieden wurde.

Sdp.₁₇ 116—117°, Sdp.₇₃₈ 212—213.5°; $d_4^{18.5} = 1.0431$; $n_D^{18.5} = 1.4475$; Mol.-Refr. = 29.34, ber. 29.32. Die dargestellte Säure weist also kein Inkrement der Molekular-Refraktion auf.

Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Analyse kontrolliert: 0.1754 g Subst.: 0.4045 g CO_2 , 0.1425 g H_2O .

$C_6H_{10}O_2$. Ber. C 63.10, H 8.83. Gef. C 62.90, H 9.09.

0.0761 g Ca-Salz: 0.0388 g $CaSO_4$.

$(C_6H_9O_2)_2Ca$. Ber. Ca 15.04. Gef. Ca 15.00.

Das Amid dieser Säure krystallisiert aus heißem Wasser in prismatischen Krystallen vom Schmp. 176—179° und Erstarrungs-Punkt 171—172°. Die angeführten Daten sprechen, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, für die nahe Beziehung der von uns dargestellten Säure zu der Cyclopentan-carbonsäure von Wislicenus und Gärtner³⁾. Zelinsky⁴⁾ hat für diese Säure früher folgende Konstanten angegeben: Sdp. 215.5—216°; $d_4^{20} = 1.0510$; $n_D^{18} = 1.4534$; das Amid der Säure fällt aus wäßrigem Methylalkohol in Form von glimmer-artigen Täfelchen aus, die bei 179° schmelzen.

Alles dies spricht dafür, daß eine teilweise Isomerisation des Cyclobutyl-carbinoljodids zu Cyclopentyljodid eingetreten ist. Die von uns aus Cyclobutyl-carbinoljodid dargestellte Säure besitzt einen charakteristischen, aber sehr unangenehmen Geruch, der dem Geruch der Hexahydrobenzoesäure sehr ähnlich ist. Diese letztere Eigenschaft müssen wir der Gegenwart des Tetramethylen-Ringes zuschreiben, denn die mit Cyclobutyl-essigsäure isomere Cyclopentan-carbonsäure riecht nicht so unangenehm.

Für die Isomerisation von Derivaten des Cyclobutans zu Verbindungen mit fünfgliedrigem Ring sind bereits in den Arbeiten von Demjanow⁵⁾ Beweise erbracht worden.

Daß das von uns zur Darstellung der Säure angewandte Jodid des Cyclobutyl-carbinols wirklich bereits ein Produkt seiner Isomerisation darstellte, ersieht man auch aus Folgendem: Als es durch Einwirkung von Magnesium und Luft-Sauerstoff in den entspr. Alkohol übergeführt wurde, wies letzterer den Sdp.₇₄₂ 139—142° auf, der etwas niedriger liegt, als der des Cyclobutyl-carbinols (142—143° bei 742 mm), der aber auch mit dem Siedepunkt des Cyclopentanol (140.5—141° bei 760 mm) nicht zusammenfällt. Alles dies spricht dafür, daß wir in dem aus seinem Jodid dargestellten Cyclobutyl-carbinol ein Gemisch von zwei isomeren Alkoholen vor uns haben. Diese Auffassung ließ sich weiterhin dadurch bestätigen, daß das aus diesem Alkohol gewonnene Phenyl-urethan nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol den Schmp. 129° aufwies, der dem Schmp. 136.5° des Phenyl-urethans aus dem Cyclopentyl-carbinol nahe liegt, während das

³⁾ A. 276, 333 [1893]. ⁴⁾ B. 41, 2627 [1908].

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 26 [1903]; B. 40, 4959 [1907]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 837 [1910].

Phenyl-urethan des Cyclobutyl-carbinols bei 68.5⁰⁶) schmilzt. Solch ein scharfer Unterschied zwischen den Schmelzpunkten der Phenyl-urethane von isomeren Alkoholen läßt keinen Zweifel mehr, daß das Jodid des Cyclobutyl-carbinols sich bereits in erheblichem Umfange zum Jodid des Cyclopentanolis isomerisiert hatte, weshalb auch unsere Säure ein Gemisch von Cyclobutyl-essigsäure und Cyclobutan-carbonsäure darstellt.

Behufs Aufklärung der Natur von Cyclan-carbonsäuren verschiedener Struktur in ihren charakteristischen Zügen sind Versuche zur Darstellung von zweifellos einheitlicher Cyclobutyl-essigsäure notwendig.

125. N. D. Zelinsky und M. W. Gawerdowskaja: Über Tri-cyclohexyl-carbinol.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Für das vollständig hydrierte Triphenyl-carbinol interessierte sich der eine von uns schon seit langem; leider aber hatten alle Versuche zur Synthese dieses Carbinols bisher nicht zum gewünschten Ziel geführt. Sie scheiterten nämlich immer daran, daß bei der Zersetzung des entspr. magnesium-organischen Komplexes stets der sekundäre Alkohol an Stelle des tertiären entstand. Dieser abnorme Verlauf der Reaktion, der in einigen analogen Fällen auch von anderen Forschern beobachtet wurde, wird bekanntlich durch die Abspaltung des Radikals in Form eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs bedingt, so daß als Endprodukt der Synthese ein sekundärer Alkohol resultiert. Aus dem gleichen Grunde waren auch die Versuche von Sabatier und Mailhe¹⁾, diesen tertiären Alkohol darzustellen, erfolglos geblieben.

Bei Untersuchung der Reaktionen des Cyclohexyl-magnesiumchlorids mit dem Äthylester oder dem Chlorid der Hexahydrobenzoesäure, ferner auch mit dem Di-cyclohexyl-keton erhielten wir stets Di-cyclohexyl- statt Tri-cyclohexyl-carbinol.

Auf den gesuchten tertiären Alkohol als Nebenprodukt der Reaktion, stießen wir dann aber schon vor längerer Zeit in einer mit W. Schuleikin (†) ausgeführten Untersuchung der neutralen Produkte, die bei der Synthese der Hexahydrobenzoesäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Cyclohexylmagnesiumchlorid entstehen. Doch machten die unter diesen Bedingungen erzielten, nur geringen Ausbeuten die nähere Untersuchung des tertiären Alkohols, sowie dessen Ausnutzung für die uns interessierenden Zwecke unmöglich. Schließlich fanden wir, daß der gesuchte Alkohol in größeren Mengen unter folgenden Bedingungen erhalten werden kann: In die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte aus Cyclohexylchlorid (237 g) und Magnesium (48 g) wurde unter starker Abkühlung Kohlensäure eingeleitet. Die entstandene Komplexverbindung wurde dann mittels 10-proz. Schwefelsäure unter Abkühlung zersetzt. Die in guter Ausbeute entstandene und in die ätherische Lösung übergegangene Hexahydrobenzoesäure wurde

⁰⁶) Nach Demjanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 50 [1914], liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 64°.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 541 [1907].