

198. N. D. Zelinsky und B. A. Kasansky:
Über das *n*-Propyl-cyclobutan aus Cyclobutyl-äthyl-keton.

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

(Eingegangen am 21. März 1927.)

Als Ausgangsmaterial zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs benutzten wir die Cyclobutan-monocarbonsäure¹⁾ vom Sdp. 88–89° (12 mm), die wir wie folgt in das Keton überführten: 30 g der Cyclobutan-carbonsäure wurden in 67 g Propionsäure vom Sdp. 140–141° (1 Mol.:3 Mol.) gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise durch ein auf 410–420° erwärmtes Glasrohr geleitet, welches mit Stückchen des aus einem Gemisch von Manganoxydul und Zinkoxyd bestehenden Katalysators²⁾ gefüllt war. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkali gewaschen und mit Äther ausgezogen. Der Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgetrieben; aus dem Gemisch ließen sich durch fraktionierte Destillation abscheiden: Diäthylketon (Sdp. 101–102°), Cyclobutyl-äthyl-keton (Sdp. 153–155°) und ein höher siedender, nicht näher untersuchter Anteil.

An Cyclobutyl-äthyl-keton wurden 17 g gewonnen (50.6% d. Th.). Behufs Reinigung wurde die Fraktion 153–155° in das Semicarbazon übergeführt, welches nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 135–137° schmolz. Aus dem Semicarbazon wurde das Keton durch Erwärmen mit Oxalsäure und Abtreiben mittels Wasserdampfes zurückgewonnen, alsdann mit Pottasche getrocknet und umdestilliert. Seine Eigenschaften waren die folgenden: Sdp. 154–155° (750 mm); $n_D^{25} = 1.4339$; $d_4^{25} = 0.8934$; $d_4^{20} = 0.8973$; $M_D = 32.65$, ber. für $C_7H_{12}O = 32.34$; Inkrement der Molekularrefraktion = 0.31.

Vergleichsweise seien die Konstanten des Cyclobutyl-methyl-ketons³⁾ angeführt, welches einen kleineren Brechungsindex ($n_D^{19} = 1.4322$) und ein höheres spez. Gew. ($d_4^{20} = 0.9020$) aufweist, während das Inkrement der Molekularrefraktion = 0.37 ist.

n-Propyl-cyclobutan.

Wurde aus dem Hydrazon des Cyclobutyl-äthyl-ketons nach der Methode von Kishner⁴⁾ gewonnen.

Zur Darstellung des Hydrazons wurden 18 g Keton, 18 g 90-proz. Hydrazin-Hydrat und 50 ccm absol. Alkohol auf dem Ölbad 3 Stdn. auf 110–130° erhitzt. Als dann wurde der Alkohol bei der Temperatur des Ölbad 130° abgetrieben, während der Rückstand mit festem Kali getrocknet wurde; von letzterem wurde das Hydrazon abgegossen und in kleinen Portionen in einem mit Tropftrichter versehenen Claisenschen Kolben bei 120–140° in Gegenwart von 2 g festem Kali und 2 kleinen, mit einer Lösung von Platin-Salmiak angefeuchteten und dann ausgeglühten Bruchstücken eines Tontellers zersetzt. Die abdestillierte Substanz wurde mit verd. Essigsäure behandelt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff mit Wasser gewaschen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und 2-mal über metallischem Natrium umdestilliert. Auf diese Weise wurden 7 g des Kohlenwasserstoffs (44.5% d. Th.) erhalten, und zwar von folgenden Eigenschaften:

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 507 [1905]; Journ. chem. Soc. London **51**, 8 [1887].

²⁾ siehe Zelinsky und Rjachina, B. **57**, 1932 [1924].

³⁾ B. **41**, 2432 [1908].

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 973 [1913].

