

**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 Umkristallisieren 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. Alsdann wurde der Alkohol bei der Temperatur des Ölbades 130° abgetrieben, während der Rückstand mit festem Kali getrocknet wurde; von letzterein 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].

Sdp. 99—100° (736.2 mm); $n_D^{19} = 1.4119$; $d_4^{19} = 0.7440$; $M_D = 32.80$, ber. für C_7H_{14} = 32.33; Inkrement der Molekularrefraktion = 0.47.

0.0863 g Sbst.: 0.2703 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

C_7H_{14} . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.43, H 14.30.

Alkalische Permanganat-Lösung und Brom werden von dem Kohlenwasserstoff nicht entfärbt. Schwefelsäure, 10% SO_3 enthaltend, löst den Kohlenwasserstoff langsam auf. Mit Brom und Aluminiumbromid gibt er kein krystallinisches Perbromid, was für die Derivate des Cyclohexans so charakteristisch ist.

Ein Vergleich des *n*-Propyl-cyclobutans mit den zur Cyclopentan-Reihe gehörenden Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung C_7H_{14} ermöglicht sich mittels folgender Daten:

| | | |
|--|---------------------|---------------------|
| <i>n</i> -Propyl-cyclobutan, Sdp. 99—100° (736.2 mm) | $d_4^{19} = 0.7440$ | $n_D^{19} = 1.4119$ |
| 1,3-Dimethyl-cyclopentan ⁵⁾ , Sdp. 91—91.5° (korrig.) | $d_4^{24} = 0.7410$ | $n_D^{24} = 1.4066$ |
| 1,2-Dimethyl-cyclopentan ⁶⁾ , Sdp. 92.7—93° (762 mm) | $d_4^{20} = 0.7534$ | $n_D^{20} = 1.4126$ |
| 1,1-Dimethyl-cyclopentan ⁶⁾ Sdp. 88° (762 mm) | $d_4^{20} = 0.7547$ | $n_D^{20} = 1.4131$ |
| Äthyl-cyclopentan ⁷⁾ , Sdp. 103—103.5° (korrig.) | $d_4^{18} = 0.7658$ | $n_D^{18} = 1.4188$ |
| " " | " | $d_4^{20} = 0.7642$ |

Der bedeutende Unterschied in den spez. Gewichten des 1,2- und 1,3-Dimethyl-cyclopentans findet offenbar seine Erklärung in dem verschiedenen Gehalt der Präparate an der *trans*-Form, der von den Bedingungen der Synthese abhängt. Das ist z. B. aus folgender Zusammenstellung der Konstanten ersichtlich:

1,3-Dimethyl-cyclopentan aus Dimethyl-adipinsäure, wie oben angegeben, Sdp. 91° bis 91.5° (korrig.): $d_4^{24} = 0.7410$; $n_D^{24} = 1.4066$ und

optisch-aktives 1,3-Dimethyl-cyclopentan aus *d*-Dimethyl-cyclopentanol, Sdp. 90.5° bis 91° (755 mm): $d_4^{18} = 0.7497$; $n_D^{18} = 1.4110$ ⁸⁾.

199. N. D. Zelinsky und K. A. Kozeschkow: Synthese des Bicyclo-[0.2.2]-hexans.

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

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Wir stellten uns die Synthese des einfachsten, aus 2 viergliedrigen Ringen bestehenden Kohlenwasserstoffs zur Aufgabe. Die Bildung dieses Doppelring-Systems war bei der Abspaltung von Brom aus dem 1,4-Dibrom-cyclohexan und der Verschmelzung der beiden auf diese Weise freigewordenen Valenzen zu einer Brücke zu erwarten, die den sechsgliedrigen Ring symmetrisch in 2 Hälften trennt. Die ersten Versuche zur Synthese des Bicyclo-[0.2.2]-hexans wurden von Zelinsky und Nametkin¹⁾ bereits vor mehreren Jahren ausgeführt, doch gelang es uns erst jetzt, durch Einwirkung von Natrium auf die *cis*-I-Form des 1,4-Dibrom-cyclohexans in absol.-amylätherischer Lösung den gesuchten Kohlenwasserstoff zu erhalten (I → II). Die

⁵⁾ Zelinsky, B. 35, 2679 [1902].

⁶⁾ Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 40, 994 [1908].

⁷⁾ Zelinsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 625 [1905].

⁸⁾ Zelinsky, B. 35, 2679 [1902].

⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 1007 [1903].