

Aus dem oben Angeführten ist zu schließen, daß

1. alle bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin sich bildenden Produkte dieselbe Zahl der Kohlenstoffatome wie das Pentamethylendiamin enthalten; sie bilden ein Gemisch isomerer Verbindungen der Zusammensetzung: C_5H_8 , $C_5H_{10}O$, $C_5H_{12}O_2$.

2. Unter den isomeren Verbindungen sind in vorherrschender Menge die Körper mit endständigen Hydroxylen und Doppelbindungen: $CH_2:CH.CH_2.CH:CH_2$, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$, und in geringeren Mengen auch die Verbindungen $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.OH$ und $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$ vorhanden.

351. N. J. Demjanow und M. Dojarenko:

Über zwei neue Darstellungsmethoden des Tetramethylenalkohols (Cyclobutanol).

(Eingegangen am 18. Mai 1907.)

Einwirkung von Jod auf tetramethylencarbonsaures Silber.

Um Tetramethylencarbinol darzustellen, haben wir uns der von Simonini vor etwa 15 Jahren untersuchten Reaktion bedient, nämlich der Einwirkung des Jods auf Silbersalze der organischen Säuren, und sind dabei zur Überzeugung gekommen, daß diese Reaktion, die von Simonini bei den Verbindungen der Fettreihe angewandt wurde, auch bei Polymethylenverbindungen anwendbar ist.

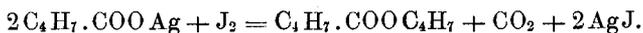
Gut getrocknetes tetramethylencarbonsaures Silber wurde mit trockenem, gepulvertem Jod im Verhältnis von einem Molekül des ersten Salzes zu einem Atom Jod zusammengerieben und mit grob gepulvertem und geglühtem Glase gemischt. Die Reinheit und Trockenheit des tetramethylencarbonsauren Silbers wurde durch Bestimmung des Silbergehaltes kontrolliert, wobei sich folgendes Resultat ergab.

0.2084 g Silbersalz: 0.1089 g Ag.

$C_5H_7O_2Ag$. Ber. Ag 52.17. Gef. Ag 52.25.

Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserbade im Glaskolben, der an einen Kühler angesetzt war, erwärmt. Bei 90—95° trat eine heftige Reaktion ein, die nur kurze Zeit dauerte und unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure stattfand. Dann wurden die Reaktionsprodukte aus einem Bade von Woodscher Legierung bei vermindertem Drucke (40—60 mm) abdestilliert, wobei die Temperatur des Bades

nicht über 200° stieg. Das durch Jod gefärbte Destillat bestand aus Tetramethylencarbonsäure und dem Ester der Tetramethylencarbonsäure mit Tetramethylenalkohol. Die freie Säure wurde durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung entfernt. Das Produkt wurde vom Jod durch Schütteln mit Quecksilber befreit und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurden im ganzen 465 g tetramethylencarbonsaures Silber in Portionen von je 40 g Silbersalz und 25 g Jod verarbeitet, wobei 60 g Ester, 57 g freie Säure und eine gewisse Menge höher siedender Portionen erhalten wurden. Die letzteren in reinem Zustande zu erhalten und ihre Natur näher zu bestimmen, gelang uns bis jetzt nicht. Die Ausbeute des Esters betrug 34 % des nach der Gleichung berechneten:



Zieht man in Betracht, daß die mit dem Ester sich bildende Tetramethylencarbonsäure wieder auf Ester verarbeitet werden kann, so steigt die Ausbeute des Esters bis auf 45 % der theoretischen.

Der Tetramethylencarbonsäureester des Tetramethylenalkohols stellt in reinem Zustande eine wasserhelle, bewegliche, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch dar, die in reinem Zustande bei 198.5—199° (Thermometer im Dampf) bei 750 mm siedet.

0.1749 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.1434 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.13, H 9.09.

Gef. » 69.71, » 9.10.

d₁₅¹⁵ 1.0033, d₁₉¹⁹ 1.0007, d₂₃²³ 0.9980.

n_D¹⁹ = 1.4551. Mol.-Ref. Ber. 41.19. Gef. 41.76.

Um Tetramethylenalkohol zu erhalten, haben wir den Ester durch Erwärmen mit 25-prozentiger Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 110—120° während 5—6 Stunden erwärmt, wobei einerseits das Kaliumsalz der Tetramethylencarbonsäure, andererseits Tetramethylenalkohol sich bildete. Aus der alkalischen Lösung wurde der Tetramethylenalkohol durch Destillation mit Wasserdampf in gewöhnlicher Weise abgeschieden und nach dem Trocknen mit Pottasche der Destillation unterworfen. Aus dem Rückstande der Dampfdestillation wurde Tetramethylencarbonsäure gewonnen und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat überdestilliert. Es wurden auf diese Weise aus 58 g Ester ungefähr 20.5 g Alkohol von der Siedetemperatur 121—123.5° und 28 g Säure (Sdp. 192—193°) gewonnen. Die Ausbeute an beiden Produkten entspricht 82 % der theoretischen. Um die Natur der Säure zu bestimmen, haben wir den Silbergehalt im Silbersalz ermittelt.

0.1996 g Salz: 0.1041 g Silber.

C₅H₇AgO₂. Ber. Ag 52.17. Gef. Ag 52.15.

Tetramethylenalkohol siedete bei abermaliger Destillation unter 733 mm Druck bei 123°.

0.1904 g Sbst.: 0.4654 g CO₂, 0.1916 g H₂O.

C₄H₈O. Ber. C 66.66, H 11.11.

Gef. » 66.65, » 11.18.

d₁₅¹⁵ 0.9226. d₁₉¹⁹ 0.9206. d₂₃²³ 0.9181 n_D¹⁹ 1.4339.

C₄H₇.OH. Ber. Mol.-Ref. 19.33. Gef. Mol.-Ref. 20.36. Inkr. 0.43.

Da für Tetramethylen-carbonsäure das Inkrement 0.4 angegeben wird, so besitzt der von uns erhaltene Alkohol die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$$

Um dies endgültig zu beweisen, haben wir den Alkohol mit Salpetersäure oxydiert (auf 2 g Alkohol 15 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1.36 und 3 ccm Wasser). Es wurden 0.5 g Bernsteinsäure erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 184—185° schmolz.

Da bei der Oxydation des Trimethylen-carbinols, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, unter denselben Bedingungen Bernsteinsäure nur in ganz geringer Menge sich bildete, so läßt sich daraus schließen, daß dem beim Verseifen des Esters (Sdp. 199°) sich bildenden Alkohol die Konstitutionsformel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ zukommt.

Die chemischen Umwandlungen des Alkohols wollen wir noch einer eingehenden Untersuchung unterwerfen.

2. Darstellung des Tetramethylenalkohols durch Elektrolyse von tetramethylen-carbonsaurem Salz.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Hamonet¹⁾, Peterssen²⁾ und besonders an die von Hofer und Moest³⁾ haben wir eine wäßrige Lösung des tetramethylen-carbonsauren Kaliums (die auch kohlen-saures und doppelkohlen-saures Kalium enthielt) der Elektrolyse unterworfen. Es bildeten sich dabei flüssige Produkte, die sich teilweise als ölige Schicht ausschieden, teilweise sich in wäßriger Lösung befanden. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand nach Abdestillieren des Äthers zur öligen Schicht hinzugefügt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurden die flüchtigen Produkte durch Destillation in folgende Fraktionen geteilt: 1. 122—124°: eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, 2. 196—197°: eine in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit, 3. dicker, nicht ohne Zersetzung siedender Rückstand.

Die bei 122—124° siedende Fraktion bestand aus dem Alkohol C₄H₈O, was dadurch bewiesen werden konnte, daß diese Fraktion mit

¹⁾ Compt. rend. **123**, 252.

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **33**, 110.

³⁾ Ann. d. Chem. **323**, 284.

Carbanil unter Bildung des weiter unten beschriebenen Phenylurethans reagierte. Bei der Einwirkung von starker, wäßriger Bromwasserstoffsäure bilden sich aus dieser Fraktion Bromide C_4H_7Br und $C_4H_8Br_2$ (beim längeren Erhitzen).

Die bei 196—197° siedende Fraktion stellt den Ester der Tetramethylencarbonsäure mit dem Tetramethylenalkohol dar, der mit dem oben beschriebenen identisch ist, was sich durch folgende Reaktionen beweisen läßt. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird der Ester unter Bildung von Tetramethylencarbonsäure und von Tetramethylenalkohol verseift, die wie gewöhnlich abgeschieden wurden. Die Bestimmung des Silbers im Silbersalze ergab: 0.1705 g Salz, 0.0892 g Silber.

Ber. Ag 52.31. Gef. Ag 52.17.

Der Tetramethylenalkohol, in gewöhnlicher Weise abgeschieden, stellte eine wasserhelle, bei 122—123° siedende Flüssigkeit dar.

Durch Einwirkung von Phenylisocyanat wurde ein Phenylurethan des Tetramethylenalkohols erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol glänzende Prismen bildete, die nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_4H_7 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ besaßen und bei 110—111° schmolzen.

0.1694 Sbst.: 0.4275 g CO_2 , 0.0996 g H_2O . — 0.1859 g Sbst.: 12.34 ccm N (19.4°, 750 mm).

$C_4H_7 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Ber. C 69.11, H 6.80, N 7.38.

Gef. » 68.94, » 6.53, » 7.52.

Durch die oben angeführten Resultate ist die Konstitution der bei 196—197° siedenden Verbindung festgestellt. Weitere Versuche zeigten, daß auch Salze anderer Polymethylencarbonsäuren (Trimethylencarbonsäure und Hexamethylencarbonsäure) bei der Elektrolyse sich analog verhalten.

352. Paul Cohn und Robert Plohn: Über Kondensationen von Epichlorhydrin mit Phenolen.

[Aus dem Chem. Laborat. am k. k. Technologischen Gewerbe-Museum in Wien.]

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

In Fortsetzung der von Cohn und Friedländer begonnenen Arbeit über die Darstellung von Glycerinderivaten aromatischer Basen (diese Berichte 37, 3034 [1904]) versuchten wir, saure aromatische Reste mit Epichlorhydrin zu kondensieren, wobei sich herausstellte, daß einige in der Literatur angegebene Daten einer Richtigstellung bedürfen.