

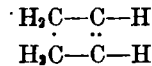
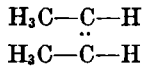
570. Richard Willstätter und James Bruce:  
Zur Kenntnis der Cyclobutanreihe.

(II. Mitteilung.)<sup>1)</sup>

[Aus dem Chem. Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]  
(Eingeg. am 15. August 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

1. Cyclobuten und Cyclobutan.

Die vorliegende Untersuchung geht vom Cyclobuten aus, das nach den Angaben von R. Willstätter und W. v. Schmädels aus Aminocyclobutan bei der Destillation des quaternären Ammoniumhydroxyds entsteht. So dargestellt enthält der cyclische Kohlenwasserstoff eine Beimischung von mehreren bis zu zehn Prozenten des isomeren Butadiens ( $\Delta^{1,3}$ ). Zur Reinigung wird das Rohprodukt in das Bromid verwandelt, das sich mittels eines eigentümlichen Verfahrens quantitativ vom 1.4-Butadiendibromid befreien läßt. Man behandelt es nämlich mit aliphatischen Basen in indifferenten Lösungen; nur die Gruppen  $-\text{CH}_2\text{Br}$  des 1.4-Dibromids treten damit in Reaktion; das Cyclobutenbromid mit den sekundären Gruppen  $>\text{CHBr}$  bleibt in homogenem Zustand intakt. Nun läßt sich daraus mit Zinkstaub und Weingeist das reine Cyclobuten isolieren. Es siedet bei  $1.5-2^\circ$  (729 mm), d. i. fast ebenso wie die ähnlich konstituierten *cis-trans*-isomeren Pseudobutylene<sup>2)</sup>, von denen es sich aber durch das weit höhere spezifische Gewicht unterscheidet.



*cis*-Pseudobutylen,  $d_{-13.5} = 0.635$ .      Cyclobuten  $d_0 = 0.733$ .

Auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff haben wir die wunderschöne Methode von P. Sabatier und S. B. Senderens<sup>3)</sup> angewandt; wenn man bei niedriger Temperatur ( $100^\circ$ ) reduziert, so entsteht reines Cyclobutan. Es siedet bei  $11-12^\circ$  (korr.), also um ein erhebliches höher wie Cyclobuten.

Die Beständigkeitsverhältnisse der alicyclischen Verbindungen fügen sich bis zu einem merkwürdigen Grade der einfachen alten Spannungstheorie Adolf von Baeyers<sup>4)</sup>. Wenn man bei der Re-

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: R. Willstätter und W. v. Schmädels, diese Berichte 38, 1992 [1905].

<sup>2)</sup> Nach J. Wislicenus und M. Henze (Ann. d. Chem. 313, 239 [1900]) siedet *cis*-Pseudobutylen bei  $1-1.5^\circ$ , *trans*-Pseudobutylen bei  $2-2.7^\circ$  (754 mm).

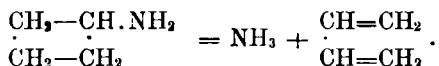
<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 4, 319 [1905].

<sup>4)</sup> Allerdings sagt v. Baeyer im Jahre 1885 (diese Berichte 18, 2279 [1885]): »Das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen.« Die Spannungstheorie enthielt aber doch schon die Vorhersage eines erheblichen Unterschiedes zwischen Tetramethylen und Hexamethylen, wie er jetzt festgestellt worden ist.

duktion des Cyclobutens mit Hilfe von Nickel auf die sonst übliche Temperatur von 180—200° geht, so wird das Cyclobutan glatt zum Butan weiter reduziert. Das ist bei keiner anderen Ringsubstanz beobachtet worden.

Somit sind wir auch den Klippen begegnet, an denen bisher die Darstellung des Cyclobutans gescheitert ist. Dies war außer der geringen Tendenz zur Schließung des Ringes sein leichter Zerfall. Nach N. Demjanow<sup>1)</sup> verhält sich Tetramethylenbromid gegen Zinkstaub nicht analog dem Trimethylenbromid, nach W. H. Perkin und H. Colman<sup>2)</sup> entsteht bei der Destillation von cyclobutancarbonsaurem Calcium lediglich Äthylen.

Hinsichtlich der Beständigkeit des Ringes gilt das nämliche für Cyclobuten. Unser Verfahren zu seiner Gewinnung war die etwas langweilige erschöpfende Methylierung des Aminocyclobutans. Viel bequemer wäre die Methode von C. Harries<sup>3)</sup>, die Destillation des Aminphosphats. Dabei entsteht aber, gleichviel ob wir die sirupöse Mischung von Phosphorsäure mit der Base oder ihr krystallisiertes Phosphat destillierten, nur unter Ringsprengung das Butadien:



Die Hofmannsche Methode der erschöpfenden Methylierung, die alle möglichen Cycloheptan- und Cyclooctanderivate geliefert hat, ist also auch in der Cyclobutanreihe hinsichtlich des glatten Verlaufes anderen Methoden überlegen. Mit der Darstellung des Cyclobutans und des vor kurzem von R. Willstätter und H. Veraguth<sup>4)</sup> erhaltenen Cyclooctans wird unsere Kenntnis der Polymethylene viel vollständiger; dazu ist noch in jüngster Zeit die Beschreibung des Cyclononans von N. Zelinsky<sup>5)</sup> gekommen. Die wichtigsten physikalischen Konstanten dieser Kohlenwasserstoffe sollen in den nachfolgenden beiden Tabellen zusammengestellt werden.

Die Tabelle I zeigt, daß bis zum Cyclooctan das Anwachsen von Dichte und Molekularvolumen stetig erfolgt; die Differenz der Molekularvolumina (bei 0°) ist im Durchschnitt 13 zwischen zwei auf ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 21 [1895].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **51**, 228 [1887].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 300 [1901] und C. Harries und W. Antoni, Ann. d. Chem. **328**, 88 [1903]. Ferner C. Harries, diese Berichte **35**, 1166 [1902]; Ann. d. Chem. **328**, 322 [1903]; C. Harries und A. S. de Osa, diese Berichte **36**, 2997 [1903]; C. Harries und M. Johnson, diese Berichte **38**, 1832 [1905].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 957 [1907].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **40**, 3277 [1907].

ander folgenden Gliedern der Reihe, während sie in der Methanreihe nach A. Horstmann<sup>1)</sup> im Mittel 15.8 beträgt. Nur Zelinskys Cyclononan tritt ganz aus der Reihe heraus mit der Dichte, die zwischen den Konstanten von Cyclopentan und Cyclohexan steht, und dem Anwachsen des Molekularvolumens<sup>2)</sup> um 28.54. Übrigens weicht auch in demselben Maße die Dichte des Cyclononans von Zelinsky ab von den Dichten aller anderen Ringketone.

Die in der Tabelle II mitgeteilten Brechungskonstanten lassen erkennen, daß die Molekularrefractionen von Cyclobutan und Cyclooctan mit den theoretisch berechneten hinlänglich übereinstimmen. Sie bestätigen somit den Satz von J. W. Brühl<sup>3)</sup>, daß die Ringschließung keinen Einfluß auf die Molekularrefraction ausübt. Ein erhebliches Inkrement (0.75) ist nur für Cyclononan anzunehmen.

Tabelle I.

	Sdp.	Schmp.	$d_4^0$	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz
Cyclopropan <sup>4)</sup> . . .	ca. —35°	— 126°			
Cyclobutan . . .	11—12°	bei —80° fl.	0.7038	79.06	} 12.03
Cyclopentan <sup>5)</sup> . . .	49°	bei —80° fl.	0.7635 <sup>6)</sup>	91.09	
Cyclohexan . . .	81°	6.4°	0.7934 <sup>7)</sup>	105.19	} 14.10
Cycloheptan <sup>8)</sup> . . .	117—117.5°	—	0.8252	118.00	
Cyclooctan <sup>9)</sup> . . .	145.3—148°	11.5°	0.850	130.92	} 12.92
Cyclononan <sup>10)</sup> . . .	170—172°	—	0.785	159.46	

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1579 [1886].

<sup>2)</sup> Zu erwarten wäre für Cyclononan  $d_0 = 0.87$  (anstatt 0.78) und das Molekularvolumen 143.82.

<sup>3)</sup> Ztschr. für phys. Chem. 1, 307 [1887]; 7, 18 [1891]; Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 201 [1894]; diese Berichte 25, 1952 [1892]; 27, 1065 [1894].

<sup>4)</sup> A. Ladenburg und C. Krügel, diese Berichte 32, 1821 [1899].

<sup>5)</sup> J. F. Eykman, Chem. Zentralbl. 1903, II, 989.

<sup>6)</sup> Diesen Wert haben wir aus den Angaben von Eykman für  $d_{12.7}$  und  $d_{16.05}$  abgeleitet.

<sup>7)</sup> Extrapoliert aus den Angaben von P. Sabatier und J. B. Senderens für  $d_{13.5}$  und  $d_{18.7}$  (Compt. rend. 132, 1254 [1901] und Ann. Chim. Phys. [8] 4, 319 [1905]).

<sup>8)</sup> W. Markownikoff, Ann. d. Chem. 327, 59 [1903].

<sup>9)</sup> R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte 40, 957 [1907].

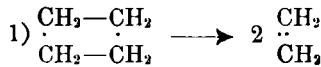
<sup>10)</sup> N. Zelinsky, diese Berichte 40, 3277 [1907]. Den Wert für  $d_4^0$  haben wir auf Grund der Ausdehnungskoeffizienten der anderen Cycloparaffine aus Zelinkys Angabe für  $d_4^{16}$  abgeleitet.

Tabelle II.

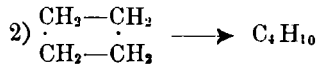
	t	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>	Molekularrefraktion	
				gefunden	berechnet
Cyclobutan . . .	0°	0.7038	1.37520	18.22 <sup>1)</sup>	18.41
Cyclopentan <sup>2)</sup> . . .	16.05°	0.7486	1.40855	23.095	23.015
Cyclohexan <sup>3)</sup> . . .	19.5°	0.7788	1.4266	27.67	27.62
Cycloheptan . . .	—	—	—	—	32.22
Cyclooctan <sup>4)</sup> . . .	20°	0.835	1.45777	36.58	36.82
Cyclononan <sup>5)</sup> . . .	16°	0.7733	1.4328	42.36	41.61

## 2. Aufspaltung des Cyclobutanringes.

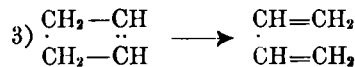
Der freiwillige Ringzerfall von Kohlenwasserstoffen der Cyclobutanreihe ist in folgenden Fällen beobachtet worden:



beim Erhitzen von cyclobutancarbonsaurem Calcium (Perkin und Colman).



durch Reduktion bei Gegenwart von Nickel über 180° (s. experim. Teil).



a) beim Erhitzen des Dibromids mit Chinolin (Willstätter und v. Schmädell).

b) beim Erhitzen von Cyclobutylaminphosphat (s. experim. Teil).

<sup>1)</sup> Unsere Werte der Molekularrefraktionen sind, wie es bei den zitierten Angaben anderer Autoren der Fall ist, mit den abgerundeten Atomgewichten berechnet.

<sup>2)</sup> Über die optischen Konstanten des Cyclopentans hat J. F. Eykman genaue Mitteilung gemacht (Chemisch Weckblad 1906, Nr. 45). Da aber an dieser Stelle nur Angaben für die Strahlen des Wasserstoffspektrums angeführt sind, haben wir Hrn. Prof. Eykman gebeten, uns seine Beobachtungen für Natriumlicht mitzuteilen. Hr. Prof. Eykman hat die Güte gehabt, uns brieflich die in der Tabelle angeführten Werte zur Verfügung zu stellen. Diese Zahlen für Dichte und Brechungsindices sind korrigiert für Vakuum.

<sup>3)</sup> N. Zelinsky, diese Berichte 34, 2799 [1901].

<sup>4)</sup> Zur Ergänzung der Beschreibung des Cyclooctans haben wir den Brechungsindex bestimmt und zwar mit der zwischen 145.3° und 146.3° siedenden Fraktion A (s. l. c.). Auf diese beziehen sich auch die Dichteangaben der Tabelle.

<sup>5)</sup> Vergl. Fußnote 10 auf S. 3981.



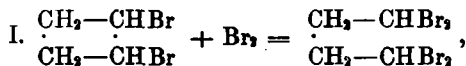
beim Erhitzen von Bromcyclobuten mit Kali (Willstätter und v. Schmädell).

In allen diesen Fällen handelt es sich um die Unbeständigkeit des Ringes bei höheren Temperaturen. Einer anderen Art von Aufspaltung, nämlich durch Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur, begegnen wir bei den Cyclobutenhalogeniden. Gegen Brom allein ist 1.2-Dibromcyclobutan sehr widerstandsfähig bis zu hohen Temperaturen. Jod, Sonnenlicht sind ganz ohne Einfluß. Wenn man aber Brom mit Eisenpulver einwirken läßt, so findet eine stürmische Reaktion statt, und zwar fast quantitativ Addition zu einem Tetrabrombutan.

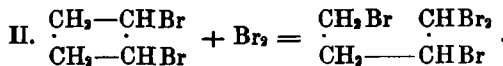
Bei der Bromierung von Terpenen zur Überführung in die zugehörigen Benzolderivate haben A. v. Baeyer und V. Villiger<sup>1)</sup> das Jod dem Eisen überlegen gefunden. Bei den Cyclobutenhalogeniden ist es anders; das Jod wirkt hier nur, wenn es dem Molekül einverleibt ist. Cyclobutenjodid reagiert nämlich auch ohne Eisen augenblicklich mit Brom und gibt gleichfalls Tetrabrombutan.

Einen großen Unterschied finden wir zwischen Eisenpulver und dem sonst angewendeten Eisendraht, der hier fast wirkungslos war und nur, wenn die Reaktion noch durch Sonnenstrahlen unterstützt wurde, das Brom zu träger Einwirkung zu bringen vermochte. Bromierungen unter Anwendung von Eisendraht haben bekanntlich V. Meyer und F. Müller<sup>2)</sup> in der Fettreihe untersucht; sie fanden, daß in den Kohlenstoffketten an jedes Atom Kohlenstoff ein Atom Brom tritt. Bei dem 1.2-Dibromcyclobutan ist dieser Reaktionsverlauf, der zum 1.2.3.4-Tetrabromcyclobutan führen würde, leider nicht zu beobachten.

Das erhaltene Tetrabrombutan ist noch nicht bekannt. Für seine Konstitution sind zwei Annahmen möglich; die Sprengung des Ringes erfolgt entweder an den beiden substituierten Methylengruppen, also in 1 und 2:



oder das Brom tritt an die Kohlenstoffatome 1 und 4:

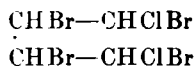


<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 1401 und 2067 [1898]; **32**, 2429 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **24**, 4247 [1891]; Journ. für prakt. Chem. [2] **46**, 161 [1892]; A. Kronstein, diese Berichte **24**, 4245 [1891]; V. Meyer und P. Petrenko-Kritschenko, diese Berichte **25**, 3804 [1892]; A. D. Herzfelder, diese Berichte **26**, 1257, 2432 [1893].

Eine dritte Möglichkeit, Addition an die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen, kommt nicht in Betracht, weil so das wohlbekannte Butadien-tetrabromid entstehen würde.

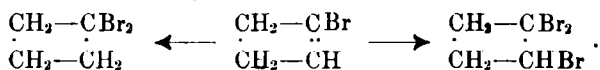
Eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln können wir vorläufig nicht geben, aber die bisherigen Beobachtungen sprechen zugunsten von Schema I, wonach in dem Reaktionsprodukt das Bromid des Succindialdehyds vorliegt. Die Reaktion des Cyclobutenjodids ohne Eisen ist nur so zu verstehen, daß man annimmt, die augenblicklich erfolgende Verdrängung der Jodatome durch Brom leite an den halogentragenden Kohlenstoffatomen die Reaktion ein. Auch das Verhalten des Cyclobutenchlorids stimmt besser zu dieser Annahme. Bei seiner Umsetzung mit Brom entsteht (neben Dichlor-dibrombutan und Dichlortribrombutan) ein Dichlortetrabrombutan, das durch die Formel



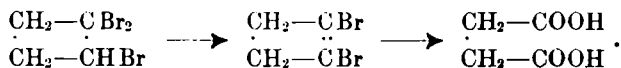
zu interpretieren ist, während nach dem zweiten Schema der Ringöffnung höchstens die Substitution zu einer Tribromverbindung möglich wäre.

### 3. Bromsubstitutionsprodukte des Cyclobutans.

Aus Cyclobutenbromid entsteht beim Erhitzen mit pulverförmigem Ätzkali  $\Delta'$ -Bromcyclobuten. Seine Konstitution folgt nach Willstätter und v. Schmädel aus der Oxydation zu Bernsteinsäure. Aus dem ungesättigten Bromid erhalten wir mit Bromwasserstoff (diese Behandlung verträgt also der Ring) das 1.1-Dibromcyclobutan und mit Brom das 1.1.2-Tribromcyclobutan.

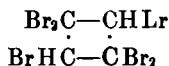


Letzteres liefert bei erneuter Behandlung mit Kali ein Dibromcyclobuten, das sich auch mit Permanganat zu Bernsteinsäure oxydieren läßt, also die  $\Delta'$ -Verbindung:



Es zeichnet sich dadurch aus, daß es sich leicht polymerisiert. Mit Brom vereinigt es sich glatt zu einem prächtig krystallisierenden Tetrabromcyclobutan. Dieses zeigt ein ganz anderes Verhalten gegen Brom und Eisenpulver als die Dihalogencyclobutane. Es reagiert unter Entbindung von ungefähr der theoretischen Menge von Bromwasserstoff. Es wird also anscheinend einfach substituiert und zwar liefert es ein öliges Pentabromderivat und eine in charakteristischen

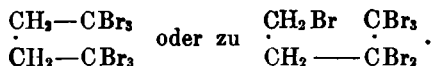
rhombischen Tafeln krystallisierende Hexabromverbindung. Sie ist bereits bekannt. A. Sabanejew<sup>1)</sup> hat sie schon im Jahre 1873 beim Einleiten von Acetylen in siedendes Brom erhalten; er hat die Zusammensetzung und das Molekulargewicht bestimmt und das Bromid als ein Cyclobutanderivat von der Formel



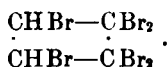
angesprochen. Sabanejew vermutet, daß es durch Polymerisation von Bromacetylen und weitere Bromaufnahme entstehe.

Eine andere Erklärung für diese (übrigens nur in untergeordneter Menge erfolgende) Bildung des krystallisierenden Bromids geben A. A. Noyes und C. W. Tucker<sup>2)</sup>. Sie zeigen, daß die Verbindung nicht aus reinem Acetylen erhalten wird, sondern nur, wenn das Gas aus Acetylenkupfer unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs entbunden wird. Noyes und Tucker nehmen darum als Zwischenprodukt Diacetylen an, und sie halten das Bromid für dessen Hexabromadditionsprodukt von der Formel:  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CHBr}$ .

Diese Schlußfolgerung ist indessen nicht zwingend. Es scheint uns nicht möglich zu sein, die Bildung eines solchen Hexabrombutens aus unserem Tetrabromcyclobutan zu interpretieren, wie man auch eine Aufspaltung des Ringes annehmen mag, sei es zu



Wir halten daher für das Bromid folgende geänderte Formel eines Hexabromcyclobutans für wahrscheinlicher:



Gegen Brom ist diese Verbindung indifferent.

### Experimenteller Teil.

#### Cyclobuten, $\text{C}_4\text{H}_6$ .

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Cyclobutyltrimethylammoniumjodid durch Einwirkung von Silberoxyd und darauffolgende Destillation dargestellt und zur Reinigung in sein Bromid übergeführt; Ausbeute 238.4 g Bromid aus 500 g Jodmethylat (ohne Verwertung des regenerierten Cyclobutylidimethylamins). Das Bromid mußte nach

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **178**, 109 [1875]; Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1889** [1], 1; diese Berichte **22**, Ref. 249 [1889].

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. **19**, 123 [1897].

der früher beschriebenen Methode mit benzolischer Dimethylamin- oder auch Methylaminlösung von beigemischem Butadiendibromid befreit werden; wir erhielten es rein mit einer Minderung um 10 %; Sdp. 62° (Quecksilber im Dampf) unter 13 mm Druck.

Wir reduzierten das Dibromid in Portionen von 20 g, indem wir es mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt langsam zur Mischung von 25 g Zinkstaub mit 35 ccm Alkohol eintropfen ließen; die Reaktion erforderte Erwärmen auf 80° bis gegen 100°. Das Volumen des entbundenen Gases, über Kochsalzlösung aufgefangen, betrug etwas über 2 Liter bei Zimmertemperatur (berechnet 2.09 unter normalen Bedingungen).

Zur Bestimmung der Siedepunkte bedienten wir uns eines Siedegefäßes mit Platintetraedern, ähnlich wie es bei der ebullioskopischen Methode nach Beckmann verwendet wird. Wir umgaben es fast in der ganzen Höhe mit einem Kühlmantel, der eine Kochsalzlösung von -10 bis -5° enthielt; anfangs trug das Gefäß einen Rückflußkühler mit Kohlensäure-Äther-Gemisch, der dann zum Abdestillieren des Gases abgenommen wurde. Ein Thermometer war in die Flüssigkeit, in den Dampf ein zweites eingeführt; unter den beschriebenen Bedingungen erfolgte an dem letzteren regelmäßige Kondensation.

Das Cyclobuten destillierte in engen Grenzen; wir beobachteten bei 729 mm Barometerstand:

	Thermometer im Dampf	Thermometer in der Flüssigkeit
Sieden unter Rückfluß . . . .	1.5°	2.0°
Destillation . . . . .	1.5—2.0°	2.0—2.2°

Zur Analyse ließen wir eine unbestimmte Menge des Gases, ohne es von Luft zu befreien, in das Verbrennungsrohr eintreten. Wir fanden 0.2568 g CO<sub>2</sub> und 0.0780 g H<sub>2</sub>O; daraus ergibt sich das Verhältnis CH<sub>1.498</sub> (statt ber. CH<sub>1.5</sub>).

Der Kohlenwasserstoff besitzt schwachen Geruch; er ist leicht löslich in Aceton; von Kautschuk wird er sehr stark absorbiert.  $D_4^{20} = 0.733(2)$ .

Cyclobuten reduziert Permanganat augenblicklich; es addiert Brom und Chlor momentan, Jod langsam. Die Halogenide, namentlich das schön krystallisierende Jodid, eignen sich zu seiner Charakterisierung.

#### Butadien aus Cyclobutylamin.

Phosphat des Cyclobutylamins, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Phosphorsäure wird bei Anwendung von Phenolphthalein von 2 Mol. Cyclobutylamin neutralisiert. Die Lösung verliert beim Eindunsten viel Base, selbst



stark saure Phosphatlösungen erleiden erheblich Dissoziation. Schön krystallisiert erhält man nur das primäre <sup>1)</sup> Phosphat, das sich aus einer konzentrierten, stark sauren Lösung in Nadeln ausscheidet und sich durch Auflösen in sehr wenig Wasser und Versetzen mit Alkohol reinigen läßt. Es wird so in kurzen Prismen gefällt, die bei 177—179° schmelzen. Im Vakuumexsiccator zeigen sie nur unbeträchtliche Gewichtsminderung.

0.2911 g Sbst.: 0.1940 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$C_4H_9N.H_3PO_4$ . Ber.  $H_3PO_4$  28.99. Gef.  $H_3PO_4$  29.24.

Zur Abspaltung des Kohlenwasserstoffs haben wir mit gleichem Erfolg die sirupöse Mischung aus Base und überschüssiger Phosphorsäure oder das reine Phosphat erhitzt; beim Schmelzpunkt begann heftige Gasentbindung, zu Ende geführt wurde sie beim Erhitzen im Sandbad. Es ist wohl eine Folge des niedrigen Siedepunktes von Cyclobutylamin, daß ein großer Teil des Salzes einfach dissoziierte, während in den von Harries beschriebenen Fällen diese Erscheinung nicht so störend gewesen zu sein scheint. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, der nach dem Waschen mit Säure in kalt gehaltenem Chloroform absorbiert wurde, bestimmten wir durch Titration mit Brom = 23 % der Theorie.

Bei einem Versuche erhielten wir durch Sättigen mit Brom eine Mischung ungefähr gleicher Teile der beiden stereoisomeren Tetra-bromide des Butadiens, die G. Ciamician und P. Magnaghi <sup>2)</sup> beschrieben haben. Das hochschmelzende Bromid krystallisierte aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 118°, das zweite in Petroläther leicht lösliche Bromid krystallisierte aus diesem Lösungsmittel in Tafeln vom Schmp. 40—41°. Das Letztere wurde zur Bestätigung der Identität analysiert.

0.0933 g Sbst.: 0.1874 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_6Br_4$ . Ber. Br 85.56. Gef. Br 85.47.

In den Mutterlauge der Butadienbromide fand sich kein Cyclobutenbromid oder nur eine verschwindende Menge desselben. Zu demselben Ergebnis führte ein zweiter Versuch, bei dem der Kohlenwasserstoff in der kalten Chloroformlösung vorsichtig nur bis zum Stehenbleiben der Farbe mit Brom versetzt und so in der Form des Butadiendibromides isoliert wurde. Es bildete sechsseitige Tafeln vom Schmp. 52—53°.

<sup>1)</sup> In den zitierten Untersuchungen von Harries werden stets die sekundären Salze isoliert und als saure Phosphate bezeichnet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 569 [1886] und G. Ciamician, diese Berichte 20, 3061 [1887].

Cyclobutan,  $C_4H_8$ .

Wir versuchten die Hydrierung des Cyclobutens nach der Methode von Sabatier und Senderens bei der für die Darstellung von Cyclohexan und Cyclooctan günstigen Temperatur von  $180^\circ$  auszuführen. Die Reduktion trat ein, und der Kohlenwasserstoff verließ das Nickel in gesättigtem Zustand. Aber er enthielt eine erhebliche Beimischung von Butan, und zwar ließ seine Dichte,  $d_4^0 = 0.666$ , auf einen Gehalt von 36 % Butan schließen. Das Präparat destillierte zwischen  $3.5$  und  $10.4^\circ$ . Bei der Verbrennung unbestimmter Mengen des Gases fanden wir:

- a) in den ersten Anteilen das Verhältnis  $CH_{2.17}$ ,  
 b) » » letzten » » »  $CH_{2.09}$ .

Die Reduktion zum Cyclobutan verläuft glatt bei  $100^\circ$ . Wir verwendeten das Anderthalbfache der erforderlichen Menge von Wasserstoff und verflüchtigten damit den auf  $-15^\circ$  gehaltenen, flüssigen Kohlenwasserstoff; zweckmäßiger vermischten wir die beiden luftfreien Gase im Gasometer. Das Reduktionsprodukt haben wir mit Kaliumpermanganatlösung gewaschen, es war gesättigt. Eine Probe in Acetonlösung reagierte mit Permanganat nicht schneller als Aceton allein. Wenn aber die Temperatur des Ölbad, in welchem sich die Röhre mit Nickel befand, auf  $90^\circ$  sank, so erfolgte die Reduktion unvollständig.

Beim Sieden des Cyclobutans in dem oben beschriebenen Apparat beobachteten wir bei 726 mm Barometerstand:

	Thermometer im Dampf	Thermometer in der Flüssigkeit
Sieden unter Rückfluß . . .	9.5—10°	11.2°
Destillation . . . . .	10—11°	11.2—12.5°

Der korr. Siedepunkt ist  $11-12^\circ$ . Die Substanz bleibt flüssig bei  $-80^\circ$ .  $d_4^0 = 0.703(8)$ ;  $d_4^{-5} = 0.718(5)$ . Gasdichte <sup>1)</sup> nach V. Meyer: 29.6, berechnet 28.

Den Brechungsindex haben wir <sup>2)</sup> mittels eines mit Heizapparat ausgestatteten Pulfrich-Refraktometers (neuerer Konstruktion von

<sup>1)</sup> Mit nur 0.0191 g Sbst. bestimmt, mit einem kleinen Verlust beim Einführen der geöffneten Kugel.

<sup>2)</sup> Von der Zuverlässigkeit unserer Messung haben wir uns durch Bestimmung von  $n_D$  für Cyclohexan und andere bereits untersuchte Substanzen überzeugt. Für Cyclohexan fanden wir  $n_{20}^D = 1.42601$ .

Zeiß) für Natriumlicht bei  $0^{\circ}$  bestimmt <sup>3)</sup>.  $n_D^0 = 1.37520$ ; Molekularrefraktion (nach der Formel  $\frac{n^2-1}{n^2+2} : \frac{M}{d}$ ) gef. 18.22; ber. 18.41.

Analyse I. Die Substanz wurde in einer Glaskugel gewogen und in einem ähnlichen Apparat verflüchtigt, wie ihn O. Dimroth und W. Wislicenus <sup>4)</sup> bei dem Methylazid angewandt haben. Nur waren die Gummistopfen des U-Rohres durch Schriffe ersetzt, wegen der starken Absorption des Kohlenwasserstoffes durch Kautschuk. Der Glasstab zum Zertrümmern war befestigt wie ein Thermometer im Claisen-Kolben. Immerhin scheint ein kleiner Verlust eingetreten zu sein, da wir bei dem Eintritt des Gases in das Verbrennungsrohr die Berührung mit Kautschuk nicht genügend vermeiden haben.

0.1025 g Sbst.: 0.3197 g CO<sub>2</sub>, 0.1356 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 82.64, H 17.36].

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 85.59, H 14.41.

Gef. » 85.06, » 14.80.

Analyse II. Die Verbrennung einer beliebigen Probe des Cyclobutans ergab: 0.0557 g CO<sub>2</sub> und 0.0228 g H<sub>2</sub>O, entsprechend dem Verhältnis CH<sub>2.00</sub> (ber. CH<sub>2</sub>).

Analyse III. Verbrennung einer unbestimmten Menge vom höchstsiedenden Anteil des Cyclobutans: 0.2192 g CO<sub>2</sub> und 0.0889 g H<sub>2</sub>O, entsprechend dem Verhältnis CH<sub>1.98</sub>.

Das Cyclobutan besitzt sehr schwachen Geruch. Es ist brennbar mit leuchtender Flamme. Das Gas wird nicht absorbiert von Wasser, dagegen sehr leicht von Alkohol und Aceton. Es ist in der Kälte gegen konzentrierte Jodwasserstoffsäure und gegen Brom in Chloroformlösung beständig. Die Reaktion mit Brom unter anderen Bedingungen soll Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

#### Butan aus Cyclobutan.

Da sich Butan und Cyclobutan nicht durch fraktionierte Destillation trennen ließen, haben wir die Reduktion des cyclischen Kohlenwasserstoffes durch zweimaliges Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei  $200^{\circ}$  quantitativ gemacht. Bei abermaliger Wiederholung war keine Volumverminderung mehr zu beobachten. Das Reduktionsprodukt war gesättigt. Es destillierte bei 722 mm Barometerstand vollständig zwischen  $-4^{\circ}$  und  $-1.5^{\circ}$  (Thermometer im Dampfe;  $-3^{\circ}$  bis  $-1^{\circ}$ , Thermometer in der Flüssigkeit). Ein Vergleichspräparat, mit Hilfe

<sup>3)</sup> Die Bestimmung wird an Sommertagen dadurch erschwert, daß sich das gekühlte Prisma sofort mit Wasser beschlägt. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit der Ablesung machte aber den Wert für die Molekularrefraktion nur um  $\pm 0.01$  unsicher.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 38, 1573 [1905].

der Methode von Sabatier und Senderens aus Pseudobutylene dargestellt, destillierte bei  $-2.2^{\circ}$  bis  $-1.5^{\circ}$  (Thermometer im Dampfe;  $-1.7^{\circ}$  in der Flüssigkeit; Bar. 726 mm), während der Siedepunkt von Butan nach A. Butlerow <sup>1)</sup> bei  $+1^{\circ}$  angegeben wird.

Die Verbrennung einer nicht bestimmten Menge des Gases lieferte 0.3996 g  $\text{CO}_2$  und 0.1969 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend dem Verhältnis  $\text{CH}_{2.41}$ .

### Verbindungen des Cyclobutens.

#### Cyclobutenchlorid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ .

Cyclobuten verbindet sich in kalter Schwefelkohlenstofflösung glatt mit Chlor zu einem Additionsprodukt, das bei  $133.5$ — $134.5^{\circ}$  (korr.) siedet.

Das Chlorid ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie Äthylenchlorid, mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Es ist nicht brennbar, aber im Gasbrenner gibt es eine leuchtende, grünlich gesäumte, etwas rußende Flamme.

$$D_4^0 = 1.235; D_4^{20} = 1.213.$$

0.1314 g Sbst.: 0.3010 g  $\text{AgCl}$  (nach Carius).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 56.74. Gef. Cl 56.61.

#### Cyclobutenjodid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{J}_2$ .

Eine Lösung von Cyclobuten in Chloroform, deren Gehalt durch Titration mit Brom ermittelt worden, versetzten wir mit der molekularen Menge von Jod. Die Addition beginnt sogleich, verläuft aber sehr träge; um sie zu vervollständigen, ließen wir die Flüssigkeit einige Monate im Eisschrank stehen. Sie war dann aufgeheilt, enthielt aber noch freies Jod. Von diesem befreiten wir die Chloroformlösung mit Hilfe von Bisulfit, dann wurde sie mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Das Jodid krystallisierte in prachtvollen, harten, rhombenförmigen Tafeln aus, die sogleich den konstanten Schmp.  $48^{\circ}$  besaßen. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, leicht in Alkohol, Holzgeist und Petroläther. Aus den beiden letzteren Solvenzien wurde sie umkrystallisiert.  $D_{40}^{20} = 2.659$ .

0.1004 g Sbst.: 0.1531 g  $\text{AgJ}$  (nach Carius).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{J}_2$ . Ber. J 82.45. Gef. J 82.41.

Das Jodid ist schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig und besitzt einen campherartigen, angenehmen Geruch. Bei

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **144**, 14 [1867]. Butlerow gibt an: »Bei der Barometerhöhe von 765.0 mm (reduziert auf  $0^{\circ}$ ) fing die Kondensation von Diäthyl schon bei  $+1^{\circ}$  an, und bei  $-2^{\circ}$  war dieselbe vollständig.«

schwacher Belichtung ist es an der Luft beständig, aber bei starkem Tageslicht färben sich die Krystalle braun, und die Chloroformlösung der Substanz wird in weniger als einer Minute violett. Im Schmelzpunktsröhrchen beginnt das Jodid bei etwa 140° zu dissoziieren.

#### Aufspaltung der Cyclobutenhalogenide durch Brom.

##### Reaktion von Cyclobutenchlorid mit Brom und Eisen.

Cyclobutenchlorid (4 g) wurde mit 0.1 g Eisenpulver und mit 2 Mol.-Gew. Brom (10.5 g) versetzt. Beim Erwärmen auf 60° trat unter Bromwasserstoffentwicklung eine Reaktion ein, die nach und nach heftig wurde. Dabei blieb ein Teil des Broms übrig; zur Vervollständigung mußten wir über eine Stunde lang auf 100—110° erhitzen. Zum Schluß verdrängten wir den Bromwasserstoff mit Luft; er wurde in Vorlagen mit Wasser absorbiert und nach dem Wegsagen mitgerissenen Broms durch Titration bestimmt. Wir fanden 99.5 % von 1 Mol. Bromwasserstoff; demgemäß hatte das Brom zur Hälfte addierend, zur Hälfte substituierend auf das Chlorid eingewirkt. Das Reaktionsprodukt erwies sich aber als keineswegs einheitlich; und da es unmöglich war, die Bestandteile des Gemisches vollständig zu trennen, bestand eine zweckmäßige Untersuchung in der Analyse aller Fraktionen. Wir fanden:

	Fraktion	Dichte	Kohlenstoff	Wasserstoff
I	110—120 (13 mm)	$d_4^{20} : 1.94$	17.78	2.17
II	120—125 (13 mm)	$d_4^{20} : 2.1$	16.06	2.07
III	132—140 (12 mm)	$d_4^0 : 2.32$	14.35	1.76
IVa	154—158 (16 mm)	$d_4^0 : 2.47$	13.06	1.64
IVb	155—157 (18 mm)	$d_4^0 : 2.47$	13.19	1.56
V	166—176 (22 mm)	$d_4^0 : 2.55$	11.94	1.30
VI	176—185 (21 mm)	$d_4^0 : 2.69$	11.30	1.04

$C_4H_6Cl_2Br_2$ . Ber. C 16.85, H 2.12.

$C_4H_5Cl_2Br_3$ . » » 13.19, » 1.39.

$C_4H_4Cl_2Br_4$ . » » 10.84, » 0.91.

Die Wasserstoffbestimmungen zeigen, daß durchwegs Verbindungen mit offener Kette vorliegen; für die entsprechenden Ringderivate würde sich berechnen:

$C_4H_4Cl_2Br_2$ . Ber. C 16.97, H 1.43.

$C_4H_3Cl_2Br_3$ . » » 13.27, » 0.84.

$C_4H_2Cl_2Br_4$ . » » 10.89, » 0.46.

Die flüchtigsten Fraktionen, am reinsten II, enthalten das einfache Produkt der Ringöffnung durch Addition, Dichlor-dibrom-butan; in I ist es durch unverändertes Ausgangsmaterial, in III durch die weiter bromierte Substanz verunreinigt. Das Hauptprodukt der Reaktion lag in reinem Zustand in IV vor: Dichlor-tribrom-butan, ein mit den organischen Solvenzien mischbares Öl von schwachem Geruch. Durch weitere Bromierung ist es in Tetrabrom-dichlor-butan übergegangen, wovon zufolge der Bromwasserstoffbestimmung ebensoviel gebildet war, wie vom einfachen Additionsprodukt. Fraktion VI enthält diese Tetrabromverbindung annähernd rein.

#### Umwandlung von Cyclobutenbromid in Tetrabrom-butan.

Das Cyclobutenbromid enthielt auch nach sorgfältigster Fraktionierung stets Butadiendibromid; es ist für die folgenden Versuche mit Hilfe von Dimethylamin quantitativ davon befreit worden.

Das Bromid ist gegen Brom in der Kälte ganz beständig. Auch bei Gegenwart von Jod und im direkten Sonnenlicht, ferner selbst bei fünf Stunden langem Erhitzen auf 150° mit 1 Mol.-Gew. Brom trat keine Entfärbung ein. Steigert man die Temperatur auf gegen 200°, so erfolgt Substitution, deren Hauptprodukt, Hexabromcyclobutan, unten beschrieben wird.

Eisendraht befördert die Einwirkung von Brom auf Cyclobutenbromid in der Kälte gar nicht, bei 100° sehr träge und beim Arbeiten in direktem Sonnenlicht auch nur ganz langsam im Laufe einiger Wochen. Ganz anders wirkt Eisenpulver (Kahlbaum), das sofort in der Kälte eine heftige Reaktion einleitet. Sie verläuft dann besonders glatt, wenn man durch Zufügen der gesamten Brommenge die Einwirkung sehr heftig werden läßt; dabei findet starke Erhitzung statt, doch unterläßt man es, zu kühlen. Viel weniger glatt ist die Reaktion, wenn man sie mäßigt, indem man das Brom langsam zutropfen läßt. Gewöhnlich wurden 5 g Cyclobutenbromid mit 0.1 g Eisenpulver und mit einem Überschuß von Brom behandelt. Das Hauptprodukt der Reaktion war einfach durch Addition gebildet, und es war anscheinend nach einmaliger Destillation rein bei den Versuchen mit schnellem Verlauf. Die Analysen verschiedenartig fraktionierter Präparate aus vielen Darstellungen zeigen, daß das Tetrabrombutan niemals eine erhebliche Beimischung eines Tetrabromcyclobutans enthält. Sie schließen jedoch eine geringe Beimengung nicht aus, und auf eine solche scheint uns auch der nicht recht konstante Siedepunkt des Tetrabrombutans hinzudeuten; es destilliert zwischen 138° und 145° unter ca. 10 mm Druck.

0.3777 g Sbst.: 0.1800 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O. — 0.4417 g Sbst.: 0.2096 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.5223 g Sbst.: 0.2416 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O. — 0.2231 g Sbst.: 0.1038 g CO<sub>2</sub>, 0.0317 g H<sub>2</sub>O. — 0.3133 g Sbst.: 0.1428 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O. — 0.2249 g Sbst.: 0.4535 g AgBr. — 0.1721 g Sbst.: 0.3458 g AgBr (nach Carius).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 12.91, H 1.08, Br 86.01.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 12.84, H 1.62, Br 85.54.

Gef. > 13.00, 12.94, 12.62, 12.69, 12.43; H 1.66,  
1.66, 1.58, 1.59, 1.64; Br 85.81, 85.50.

Bei der Reaktion findet in der Tat auch etwas Entwicklung von Bromwasserstoff statt, und man kann namentlich bei den langsamer ausgeführten Versuchen und bei höherem Erhitzen (105—110°) aus den Nachläufen der Destillation oder besser als Rückstand bei der Wasserdampfdestillation das in Rhomben krystallisierende Hexabromcyclobutan isolieren.

Das Tetrabrombutan ist ein farbloses Öl von angenehmem, campherartigem Geruch. Es ist mischbar mit Äther, Chloroform und Benzöl, nicht mit den Alkoholen, aber in ihnen leicht löslich (z. B. im anderthalbfachen Gewicht Holzgeist).

$$d_4^0 = 2.562, \quad d_4^{20} = 2.529, \quad n_D^{20} = 1.60771;$$

Molekularrefraktion ber. 52.02, gef. 51.12.

Das Bromid wird, wenn man es aufs neue mit Brom unter Zusatz von Eisenpulver behandelt, nicht glatt weiter substituiert, sondern es verliert dabei viel Bromwasserstoff; aus dem öligen Reaktionsprodukt krystallisierte ein wenig Hexabromcyclobutan.

Mit Silberoxyd in ätherischer Suspension reagiert das Tetrabrombutan nur träge, hingegen glatt mit alkoholischer Lauge unter Abspaltung von genau 2 Mol. Bromwasserstoff, nicht von Brom. Die Lösung des Bromides in wenig Holzgeist wurde mit einem Überschuß von 20-prozentigem methylalkoholischem Kali versetzt; unter Wärmeentbindung schied sich sogleich Bromkalium ab. Nach kurzem Stehen fällten wir das entstandene ungesättigte Bromid mit Wasser aus. Da es sich schon beim Aufbewahren und beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck polymerisiert, wurde es sogleich im Vakuum destilliert und auf sein Verhalten gegen Brom geprüft. Sdp. ca. 47—48° unter 14 mm Druck;  $d_4^0 = 1.99$ . Leichtflüchtige, schwach stechend riechende Flüssigkeit, unbeständig gegen Permanganat.

0.3946 g Sbst.: 0.3286 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O. — 0.2323 g Sbst.: 0.1935 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 22.65, H 1.90.

Gef. > 22.71, 22.71, > 1.90, 2.04.

Das Dibromid vermag sich nur mit einem Molekül Brom zu verbinden; das ölige Additionsprodukt enthielt 87.02 % Brom (berechnet für  $C_4H_4Br_4$  86.01 %).

Somit hat das ungesättigte Dibromid nicht die Konstitution eines Dibrombutadiens; bei der Einwirkung von Ätzkali auf das Tetrabrombutan ist ein Ringschluß eingetreten, entweder zu einem Cyclobutan- oder wahrscheinlicher zu einem Cyclopropanderivat.

#### Einwirkung von Brom auf Cyclobutenjodid.

Gegen Brom und Eisenpulver verhält sich das Cyclobutenjodid so wie das Bromid, es gibt ebenfalls Tetrabrombutan. Aber bei dem Jodid findet auch ohne Gegenwart von Eisen äußerst leicht die Ringöffnung statt. Das krystallisierte Jodid wird durch Bromdampf alsbald verflüssigt. Trägt man die Krystalle in kleinen Portionen in gekühltes Brom ein, so wird unter heftiger Reaktion das Jod verdrängt und zugleich noch Brom addiert. Bei der Destillation der gebildeten Bromverbindung beobachteten wir einen Vorlauf, wahrscheinlich von Cyclobutenbromid. Die Hauptmenge, unter 27 mm Druck bei 163° destillierend, besaß die Zusammensetzung des Tetrabrombutans.

0.3460 g Sbst.: 0.1585 g  $CO_2$ , 0.0541 g  $H_2O$ .

$C_4H_6Br_4$ . Ber. C 12.84, H 1.62.

Gef. » 12.49, » 1.75.

#### 1-Brombutadien, $CHBr:CH:CH:CH_2$ .

Für den Vergleich mit dem oben erwähnten Bromide  $C_4H_4Br_2$  (aus Tetrabrombutan) namentlich hinsichtlich der Bromaddition haben wir das noch unbekannte Brombutadien untersucht. Es läßt sich aus dem Butadiendibromid (vom Schmp. 53—54°) nach dem für  $\Delta^1$ -Bromcyclobuten angegebenen<sup>1)</sup> Verfahren gewinnen, nämlich beim Erwärmen mit pulverförmigem Ätzkali auf 75°. Dabei entweicht ein wenig von einem Kohlenwasserstoff, der mit Silbernitrat eine weiße Fällung gibt, und das ungesättigte Bromid destilliert in einer Ausbeute von 40 % des Ausgangsmaterials. Es wird durch Destillation von beigemischem Kohlenwasserstoff getrennt. Sdp. 92—94° (corr.);  $d_4^0 = 1.416$ .

0.0668 g Sbst.: 0.0939 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_5Br$ . Ber. Br 60.12. Gef. Br 59.82.

Das Brombutadien ist eine leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von starkem, vinylbromidähnlichem Geruch; es ist mischbar mit Äther, Alkohol, Petroläther. Beim Aufbewahren verwandelt sich das

<sup>1)</sup> R. Willstätter und W. v. Schmädell, diese Berichte 38, 1998 [1905].



Bromid in eine dunkelbraune, konsistente Masse von geringer Löslichkeit, anscheinend ein Polymerisationsprodukt.

### 1.1.2.3.4-Pentabrom-butan, $C_4H_5Br_5$ .

Brombutadien verbindet sich mit 2 Mol. Brom. Die Addition findet langsamer statt als bei dem Butadien; ebenso wie bei diesem erfolgt die Aufnahme des zweiten Moleküles erheblich langsamer als die des ersten. Das Pentabrombutan wurde durch Verflüchtigung mit Wasserdampf und Destillation im Vakuum gereinigt. Es ist ein farbloses, schweres, schwach stechend riechendes Öl, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Äther und Chloroform. Sdp. ca. 165—170° unter 10 mm Druck.  $d_4^{20} = 2.78$ .

0.3644 g Sbst.: 0.1437 g  $CO_2$ , 0.0385 g  $H_2O$ . — 0.2904 g Sbst.: 0.6023 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_5Br_5$ . Ber. C 10.60, H 1.11, Br 88.28.  
Gef. » 10.75, » 1.18, » 88.26.

Das analysierte ölige Bromid war ein Gemisch von zwei kristallisierenden Isomeren, und zwar liegt hier sehr wahrscheinlich der nämliche Fall von Stereoisomerie vor wie bei den zwei Bromiden des Butadiens. Bei längerem Stehen kristallisierten daraus lange Prismen vom Schmp. 108° (nach Umkristallisieren aus Alkohol) und rhombenförmige Täfelchen vom Schmp. 57—58° (aus Holzgeist). Das niedrigere schmelzende Pentabromid ist leichter löslich in Petroläther, seine Zusammensetzung stimmt mit der des flüssigen Gemisches überein.

0.0723 g Sbst.: 0.1504 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_5Br_5$ . Ber. Br 88.28. Gef. Br 88.52.

## Bromsubstitutionsprodukte des Cyclobutans.

### 1.1-Dibrom-cyclobutan, $C_4H_6Br_2$ .

$\Delta^1$ -Bromcyclobuten (11.6 g aus 20 g Cyclobutenbromid) wurde in überschüssiger, 33-prozentiger Eisessig-Bromwasserstoffsäure (100 g) aufgelöst. In einigen Tagen verlief die Anlagerung von Bromwasserstoff vollständig. Das wieder isolierte Bromid wurde zunächst im Vakuum, dann mehrmals unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Zwischen 158—161° gingen 10.7 g über und bei der Wiederholung die Hauptmenge konstant bei 157.0—158.5° (korr.). Das Additionsprodukt unterscheidet sich also vom 1.2-Dibromcyclobutan durch den um ca. 15° niedrigeren Siedepunkt. Sehr wahrscheinlich war auch etwas von diesem 1.2-Bromid zurückgebildet und in dem nicht unbedeutlichen Nachlauf enthalten; es war aber nicht möglich, aus diesem das höher siedende Bromid rein zu isolieren.

Das Cyclobutylidenbromid ist ein mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbares Öl.

$D_4^0$ : 1.960,  $D_{20}^{20}$ : 1.933.  $n_D^{20} = 1.53618$ ;

Molekularrefraktion ber. 34.16, gef. 34.58.

0.1449 g Sbst.: 0.1203 g  $CO_2$ , 0.0395 g  $H_2O$ . — 0.1816 g Sbst.: 0.3189 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_6Br_2$ . Ber. C 22.43, H 2.83, Br 74.76.

Gef. » 22.64, » 3.05, » 74.72.

Das 1.1-Dibromcyclobutan ist schon von N. Kishner<sup>1)</sup> als Zwischenprodukt bei der Bildung von Cyclobutanon aus Bromcyclobutancarbonsäureamid erhalten worden; er verzeichnet den Sdp. 159—161° und  $D_{20}^{20} = 1.8934$ . Kishner gibt bereits an, daß dieses Bromid beim Erwärmen mit Semicarbazid das Semicarbazon des Cyclobutanons liefert.

#### 1.1.2-Tribrom-cyclobutan, $C_4H_3Br_3$ .

Das  $\Delta^1$ -Bromcyclobutan nimmt in Chloroformlösung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung glatt ein Molekül Brom auf. Das gebildete Tribromcyclobutan ist ein farbloses, schweres Öl, angenehm campherartig riechend, mit Alkohol und Äther mischbar. Es ist etwas flüchtig, auch mit Wasserdampf destillierbar; nur ganz trocken läßt es sich unverändert aufbewahren.

Siedepunkt unter 19—20 mm Druck: 109—110° (Quecksilber im Dampf).  $D_4^0 = 2.374$ .

0.1795 g Sbst.: 0.1093 g  $CO_2$ , 0.0310 g  $H_2O$ . — 0.1553 g Sbst.: 0.2982 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_3Br_3$ . Ber. C 16.38, H 1.71, Br 81.91.

Gef. » 16.60, » 1.92, » 81.71.

#### $\Delta^1$ -1.2-Dibrom-cyclobutan, $C_4H_4Br_2$ .

Wenn man die Tribromverbindung mit 20-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge vermischt, so beginnt in ein paar Minuten die Abscheidung von Bromkalium, während die Flüssigkeit sich erwärmt. Nur ein Molekül Bromwasserstoff wird leicht abgespalten. Wir erhitzen 30 g Tribromcyclobutan mit 172 g Lauge (6 Mol.) zwei Stunden lang und fällten das Reaktionsprodukt mit der dreifachen Menge Wasser aus. Das schwere Öl wurde abgelassen, gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet; die Ausbeute betrug 18.1 g (d. i. 83 % der Theorie). Das rohe Dibromid ist für die Verarbeitung auf Tetra-

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 106 [1905]; Chem. Zentralblatt **1905**, I, 1220.

bromcyclobutan hinlänglich rein; die Destillation bedingt Verluste, da die Substanz sehr zur Polymerisation neigt.

Das Dibromcyclobuten siedet bei 155—156°; es ist ein leicht flüchtiges Öl, dessen Geruch an Vinylbromid erinnert. Mischbar mit Äther und Alkohol.  $D_4^0 = 2.036$ .

0.0891 g Sbst.: 0.1584 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_4Br_2$ . Ber. Br 75.47. Gef. Br 75.65.

Schon beim Stehen über Nacht begann das ungesättigte Bromid sich zu polymerisieren, aber vollständig wurde diese Umwandlung auch bei wochenlangem Aufbewahren nicht. Das als Hauptprodukt gebildete Polymere hinterblieb beim Aufnehmen der halbfest gewordenen Masse mit Äther als ein in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig u. a. unlösliches, nicht schmelzbares, weißes Pulver. Es ließ sich aus Benzol und Xylol, worin es sehr schwer löslich ist, umkrystallisieren und war dann bei sehr starker Vergrößerung als krystallinisches Aggregat zu erkennen.

0.0162 g Sbst.: 0.0287 g AgBr (nach Carius).

$(C_4H_4Br_2)_x$ . Ber. Br 75.47. Gef. Br 75.39.

Oxydation. Bei vorsichtiger Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die mit Magnesiumsulfat neutral gehaltene, gekühlte alkoholische Lösung von Dibromcyclobuten gelingt es nicht, das Bromid zu einem Glykol zu oxydieren, was sich durch die Stellung des Broms an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen erklärt. Wendet man die für 1 Atom Sauerstoff berechnete Menge Permanganat an, so bleibt das Bromid größtenteils unangegriffen und wird zum Teil weiter oxydiert. Als einziges Oxydationsprodukt läßt sich Bernsteinsäure isolieren. Diese wurde nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern durch Extrahieren mit Äther gewonnen. Sie war bromfrei und schmolz bei 184°; ihre Identität stellten wir durch Titration fest.

0.1100 g Sbst. (Rohprodukt) erforderten zur Neutralisation 18.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali. Ber. für  $C_4H_6O_4$  18.6 ccm.

#### 1.1.2.2-Tetrabrom-cyclobutan, $C_4H_4Br_4$ .

Das  $\Delta^1$ -Dibromcyclobuten verbindet sich in kalter Chloroformlösung langsam mit Brom; beim Erwärmen auf etwa 40° verläuft die Addition schnell und quantitativ. Beim Eindunsten der Lösung bleibt das reine Tetrabromid in prächtigen Krystallen zurück; es läßt sich schön umkrystallisieren aus Petroläther, worin es freilich schon kalt leicht, in der Wärme recht leicht löslich ist. Noch leichter löst sich die Substanz in Äther, Alkohol, Holzgeist und sehr leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

Das Tetrabromcyclobutan bildet flache, sechseckige und rhombenförmige Tafeln vom Schmp. 126°; beim Mischen mit dem etwas ähnlichen  $\alpha$ -Butadientetrabromid wird der Schmelzpunkt um etwa 50° erniedrigt. Die Substanz besitzt einen campherartigen, die Augen etwas reizenden Geruch. Im Vakuum ist sie unzerstört destillierbar.

0.3209 g Sbst.: 0.1536 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.1316 g Sbst.: 0.2669 g AgBr (nach Carius).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 12.91, H 1.08, Br 86.01.  
Gef. > 13.05, > 1.13, > 86.30.

Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali verliert die Verbindung lediglich Brom. Sie wird wieder in das 1,1-Dibromcyclobuten zurückverwandelt, das wir an der Polymerisation und mittels erneuter Bromaddition erkannten.

#### 1.1.2.2.3-Pentabrom-cyclobutan, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>.

Das Tetrabromcyclobutan löst sich in Brom unter Wärmeabsorption auf. Substitution tritt ein, wenn man ein wenig Eisenpulver hinzufügt und gelinde erwärmt; wir wandten 2 Mol.-Gew. Brom an und beobachteten, daß fast die Hälfte als Bromwasserstoff entweicht. Das Reaktionsprodukt war im wesentlichen ein Gemisch von Pentabrom- und Hexabromcyclobutan, die sich sowohl mit Wasserdampf, wie bei der Vakuumdestillation mit einander verflüchtigten. Die Reindarstellung der Pentabromverbindung gelang nur durch möglichst vollständiges Auskrystallisierenlassen des Hexabromides bei längerem Aufbewahren im Eisschrank und dann durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck.

Das Pentabromcyclobutan siedet ungefähr<sup>1)</sup> zwischen 175° und 185° unter 19 mm Druck. Es ist ein farbloses, terpenähnlich riechendes Öl, nicht mischbar mit Alkohol, aber darin leicht löslich, noch leichter in Petroläther, mit Äther und Chloroform mischbar.  $D_4^{30} = 2.88$ .

0.4375 g Sbst.: 0.1714 g CO<sub>2</sub>, 0.0251 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>. Ber. C 10.65, H 0.67.  
Gef. > 10.68, > 0.64.

#### 1.1.2.2.3.4-Hexabrom-cyclobutan, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>.

Aus dem Tetrabromcyclobutan entstand durch Einwirkung von Brom und Eisen bei 50° bis gegen 80°, aber auch ohne Eisen im Einschlußrohr bei höherer Temperatur das Hexabromderivat, das infolge seiner großen Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu isolieren ist. Wir

<sup>1)</sup> Für eine genauere Beobachtung war die Substanzmenge nicht ausreichend.

erhielten es auch oft bei der Bromierung von 1.2-Dibromcyclobutan, nämlich als Nebenprodukt bei langsamer Behandlung mit Brom und Eisenpulver, in erheblicher Ausbeute beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohre auf 180—200°, namentlich bei Gegenwart von etwas Jod, und zwar dann neben Tetrabrombutan.

Die Hexabromverbindung wird zweckmäßig aus Benzol umkristallisiert; sie bildet immer rhombenförmige Täfelchen, die mitunter durch Abstumpfung an zwei Ecken sechseckig werden. Schmelzpunkt scharf bei 186.5° (korr.); beim Erhitzen im Reagirrohr dissoziiert die Substanz, so daß Brom frei wird.

Das Bromid ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Petroläther; mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig.

0.2642 g Sbst.: 0.0874 g CO<sub>2</sub>, 0.0105 g H<sub>2</sub>O. — 0.0980 g Sbst.: 0.20775 g AgBr (nach Carius).

[C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>. Ber. C 9.02, H 0.75, Br 90.22.]

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>. Ber. » 9.06, » 0.38, » 90.57.

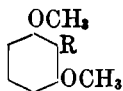
Gef. » 9.02, » 0.44, » 90.21.

Mit der Beschreibung von A. Sabanejew's Hexabromtetramethylen aus Acetylen stimmt unsere Verbindung fast vollständig überein; nur schmilzt das Bromid nach Sabanejew bei 172—174°. Nach A. A. Noyes und C. W. Tucker ist der korr. Schmp. 183.5°.

### 571. Hugo Kauffmann und W. Franck: Über sterische Hinderungen.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

1. Derivate des Resorcindimethyläthers, welche einen Substituenten in Ortho-Stellung zu beiden Methoxylen enthalten und also dem Typus:



angehören, zeichnen sich, wie wir fanden, sehr häufig durch erschwerte oder gehemmte Reaktionsfähigkeit aus. Die von uns untersuchten Substanzen bieten schöne Beispiele zum Thema der sogenannten sterischen Hinderung, und manche von ihnen können als charakteristische Belege herausgegriffen werden. Ohne auf die Ur-