

Der Trimethylenring ist also gesprengt und Dimethylmethylen-cyclopropan in eines der Hexane verwandelt worden. Der Siedepunkt des auf solche Weise entstandenen Kohlenwasserstoffes liegt bei 59—59.5° (732 mm) oder 60.5—61° (korr.).

0.1016 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.1462 g H₂O.

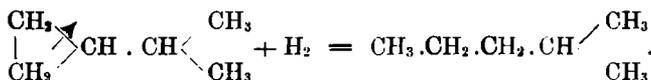
C₆H₁₄. Ber. C 83.61, H 16.39.

Gef. » 83.27, » 16.10.

Die Reinheit des Präparats wurde noch durch die Molekularrefraktion kontrolliert.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{17} = 0.6583 \\ n_{17} = 1.3723 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 29.65. \\ \text{Theorie für C}_6\text{H}_{14} = 29.72. \end{array}$$

Bei vollständiger Reduktion des Dimethylmethylen-cyclopropan konnte Diisopropyl oder Äthylisobutyl, je nach der Stelle der Ring-sprengung, entstehen. Die Siedetemperatur dieses Kohlenwasserstoffes stimmt fast vollkommen mit der Siedetemperatur des 2-Methyl-pentans (Äthyl-isobutyls) überein, was auf die Sprengung des Ringes zwischen dem sekundären und dem tertiären Kohlenstoffatom hindeutet:



682. N. Zelinsky und J. Gutt:
Zur Frage über die Konstitution des Cyclobutens
von R. Willstätter und J. Bruce.

[Aus dem Laboratorium für Organ. u. Analyt. Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Da die Cyclobutanreihe gegenwärtig noch ziemlich mangelhaft repräsentiert ist, bestreben wir uns, den Stammkohlenwasserstoff dieser Reihe darzustellen. Wir gedachten dabei, das Zersetzen des Magnesium-cyclobutylchlorides mittelst Wassers zu benutzen, um auf solche Weise alle anderen Reduktionsverfahren zu vermeiden. Die Synthese dieses höchst interessanten Kohlenwasserstoffes ist nun inzwischen auf anderem Wege durch die im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 3979) erschienene vorzügliche Arbeit von R. Willstätter und J. Bruce ausgeführt worden. Wir teilen hier einige Ergebnisse und Zahlen mit, die wir bei der Bereitung des Ausgangsmaterials erhalten haben, und die vielleicht nicht ohne Wert sein könnten.

Tetramethylen-dicarbonsäureester wurde aus malonsaurem Äthyl und Trimethylenchlorbromid nach dem Verfahren von Perkin jun.¹⁾, wie es von Kijner²⁾ modifiziert worden ist, in Ausbeuten bis zu 45% der Theorie dargestellt und besaß folgende Eigenschaften: er siedete zwischen 104—105° bei 12 mm Druck und hatte

$$d_4^{10} = 1.0554; d_4^{20} = 1.0456; n_{19} = 1.4346.$$

Daraus Mol.-Ref. = 49.82; ber. für $C_{10}H_{16}O_4$ = 49.86.

Die aus diesem Ester in guten (91—94% der Theorie) Ausbeuten erhaltene Tetramethylen-carbonsäure ging bei der Destillation konstant bei 195° (korr.) oder bei 96° (15 mm) über.

$$d_4^{20} = 1.0599; d_4^{11} = 1.0683; n_{19} = 1.4432.$$

Daraus Mol.-Ref. = 25.00; ber. für $C_5H_8O_2$ = 24.72³⁾.

Da das spezifische Gewicht von dem, welches Brühl⁴⁾ angibt, ziemlich abweicht, haben wir eine Probe (10 g) der Säure durch 1-prozentige Permanganatlösung in Gegenwart von Natriumbicarbonat bei Zimmertemperatur teilweise oxydiert. Nur die ersten Tropfen der Permanganatlösung entfärbten sich ziemlich schnell, die weitere Oxydation verläuft äußerst träge, so daß selbst am dritten Tage die Lösung noch gefärbt bleibt. Es erwies sich, daß die Säure ihre Eigenschaften vollkommen beibehalten hat, für das spez. Gewicht fanden wir $d_4^{20} = 1.0602$.

Das entsprechende Säurechlorid und Amid wurden in üblicher Weise vermittelt Phosphortrichlorid und Ammoniak dargestellt. Um nun den Übergang zu Aminocyclobutan zu verwirklichen, wandten wir uns an das von uns schon öfters mit gutem Erfolg benutzte Verfahren von Eliz. Jeffreys⁵⁾. Das betreffende Urethan,



siedete bei 95—96° (12 mm) und schmolz bei +19°.

0.1907 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 745 mm).

$C_6H_{11}NO_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 11.18.

Sein spez. Gewicht beträgt $d_4^{20} = 1.0593$; die Ausbeute entspricht 90% der theoretischen.

¹⁾ Diese Berichte **16**, 1794 [1883]; Journ. Chem. Soc. **65**, 950.

²⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 507.

³⁾ Vergl. Gladstone, Journ. Chem. Soc. **51**, 11.

⁴⁾ Diese Berichte **32**, 1225 [1899]; $d_4^{20} = 1.0538$.

⁵⁾ Diese Berichte **30**, 898 [1897]; **40**, 2061 [1907].

Das aus diesem Urethan durch Destillation mit frisch gelöschtem Kalk dargestellte Tetramethylenamin siedete bei 81.5° (752 mm) und besaß folgende Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0.8328; d_4^{10} = 0.8422; n_{19} = 1.4363.$$

Daraus Mol.-Ref. = 22.28; ber. für C_4H_9N = 21.91.

Die Verwandlung des Amins in Cyclobutanol fand auf folgende Art statt: die wäßrige Lösung des salzsauren Amins wurde mit etwas überschüssiger Kaliumnitritlösung versetzt, mit Salzsäure schwach angesäuert und gelinde erwärmt. Da Cyclobutanol uns zur Darstellung des Chlorids und des Cyclobutans dienen sollte, andererseits aber die früheren Perkinschen Angaben hinsichtlich der Einheitlichkeit dieses Präparates uns nicht ganz genügend erschienen, so sahen wir uns genötigt, dasselbe etwas näher zu prüfen. Unser Präparat siedete bei 123° unter 740 mm Druck.

0.1505 g Sbst.: 0.3657 g CO_2 , 0.1483 g H_2O .

C_4H_8O . Ber. C 66.61, H 11.19.

Gef. » 66.27, » 11.03.

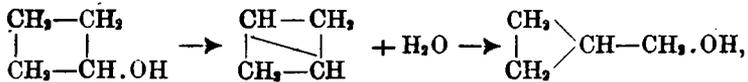
$$d_4^{20} = 0.9159; n_{20} = 1.4328.$$

Daraus Mol.-Ref. = 20.42; ber. für C_4H_8O = 19.93.

Wir haben eine Probe dieses Alkohols mit Chromsäure oxydiert. 3 g Cyclobutanol + 3 g Chromsäure in wässriger Lösung reagierten leicht unter Erwärmung. Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und die ersten 10 ccm des Destillats mit festem Kaliumcarbonat gesättigt. Die aufschwimmende Schicht färbte Fuchsin-schwefligsäure rot, was auf die Gegenwart eines Aldehyds unter den Oxydationsprodukten hindeutet, und siedete zwischen $90-110^{\circ}$. Diese ölige Substanz wurde in das Semicarbazon verwandelt, das nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 216° unter Zersetzung schmolz. Für Cyclobutanon-Semicarbazon gibt Kijner¹⁾ den Schmp. 201° an. Doch kann man auf Grund der diesbezüglichen Angaben vorläufig noch nicht sagen, daß sein Schmelzpunkt mit aller Gewißheit bestimmt wäre. Das unsrige, bei 216° schmelzende Semicarbazon zeigte nach der hydrolytischen Spaltung mit Oxalsäurelösung und Destillation mit Wasserdampf bereits nicht die geringste Färbung mit Fuchsin-schwefligsäure, was unmittelbar eintrat, wenn wir die Mutterlaugen, die bei den Krystallisationen des Semicarbazons bekommen wurden, derselben Behandlung mit Oxalsäure und Wasserdampf unterwarfen.

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. 1907, 924.

Es liegt somit eine teilweise Isomerisation des Cyclobutanols¹⁾ bei der Entstehung dieses Alkohols aus Amin und salpetriger Säure zu dem primären Alkohol Cyclopropylcarbinol nach folgendem Schema:



vor, wobei als Zwischenprodukt Dicyclobutan auftreten muß.

Wenn man die Bedingungen, unter welchen Willstätter und Bruce *Cyclobuten* erhalten haben, in Betracht zieht, so ist leicht zu sehen, daß bei der trocknen Destillation des Einwirkungsproduktes von Silberoxyd auf Tetramethylenammoniumjodid gerade Bicyclobutan entstehen konnte. Auch davon kann man sich unschwer überzeugen, daß alle Umwandlungen des Cyclobutens und seine Eigenschaften, wie sie in der erwähnten Arbeit beschrieben sind, in der bicyclischen Struktur dieses Kohlenwasserstoffes Erklärung finden können.

Solche Struktur kommt uns sowohl in mechanischer Hinsicht, im Sinne einer höheren Beständigkeit und eines vollkommeneren Gleichgewichts des ganzen Systems, als auch vom Standpunkte der Spannungstheorie A. v. Baeyers aus betrachtet, als die wahrscheinlichste vor; sie widerspricht auf keinen Fall dem, was bezüglich des Trimethylens und seiner Homologen aus den Arbeiten von Gustavson²⁾, Demjanoff³⁾, Zelinsky und Zelikoff⁴⁾, sowie aus dem Verhalten cyclischer und bicyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei der katalytischen Reduktion in Gegenwart von Nickel nach Versuchen von N. Zelinsky bereits bekannt ist. Vor ungefähr vier Jahren hat der eine⁵⁾ von uns die Standhaftigkeit des Tetramethylenringes in ungesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoffen bei der Anwendung der ausgezeichneten Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens bewiesen. Untersucht wurden in dieser Richtung unter anderen Camphen, Bornylen, Fenchon, Pinen und α -Thujen. Es erwies sich, daß nur der letzte von diesen Kohlenwasserstoffen vier Atome Wasserstoff addiert und einen gesättigten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ liefert. Folglich wird der eine Kohlenstoffring dieses bicyclischen Terpens (und zwar der Trimethylenring) unter dem Einfluß von Wasserstoff und Nickel mit Leichtigkeit gesprengt. Dies Verhalten des α -Thujens unter-

¹⁾ Daß das Perkinsche Hydroxytetramethylen keine einheitliche Substanz darstellt, zu diesem Schlusse scheint auch Demjanoff gekommen zu sein. Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 1084 (das soeben erschienene Heft).

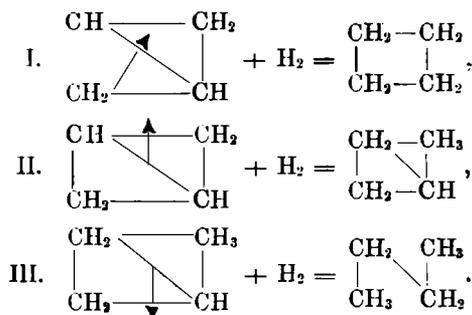
²⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. **58**, 458; **62**, 270.

³⁾ Diese Berichte **28**, 21 [1895]. ⁴⁾ Diese Berichte **34**, 2856 [1901].

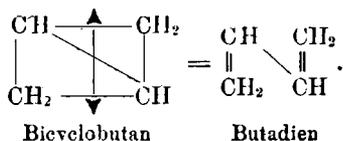
⁵⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **36**, 768 [1904].

scheidet es scharf von den übrigen, bis jetzt studierten Pentamethylen- und Tetramethylenringe enthaltenden Terpenen. Wir möchten auf die zitierte Abhandlung des einen von uns, wo die diese Frage betreffenden experimentellen Daten beschrieben sind, hinweisen wegen der Bemerkung von Willstätter und Bruce, die sie bezüglich der von ihnen beobachteten Ringsprengung bei Reduktion des Cyclobutens machen: »Das ist bei keiner anderen Ringssubstanz beobachtet worden.«

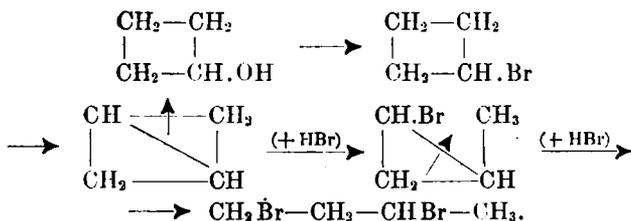
Cyclobuten siedet (1.5—2°) um zehn Grad niedriger als Cyclobutan (11—12°) und um drei Grad niedriger als Methyltrimethylen (4—5°). Eine solche Siedetemperatur scheint uns für Cyclobuten viel zu niedrig zu sein, wenn alles das, was vorläufig von den gegenseitigen Beziehungen der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit gleichen Kohlenstoffringen bekannt ist, in Betracht gezogen wird. Wir halten es also für möglich, daß Cyclobuten den einfachsten bicyclischen Kohlenwasserstoff vorstellt und daß seine Umwandlung in Cyclobutan und Butan bei der katalytischen Reduktion unter stufenweiser Sprengung des Trimethylenringes gemäß folgendem Schema, indem als intermediäre Phase Methyltrimethylen entstehen muß, stattfindet:



Willstätter und Bruce beobachteten ein ziemlich passives Verhalten des Cyclobutens gegen Jod, was, wie uns dünkt, seiner bicyclischen Natur nicht widerspricht, wie derselben allerdings auch alle übrigen Umwandlungen, welche in der schönen Arbeit von Willstätter und Bruce beschrieben sind, nicht widersprechen. Durch einfache Spaltung der Trimethylenkette im Entstehungsmomente des Bicyclobutans (Cyclobutens) erklärt sich die Anwesenheit von Butadien unter den Reaktionsprodukten:



Zugunsten der von uns ausgesprochenen Ansicht dient auch die von Perkin jun.¹⁾ beobachtete Tatsache — die Umwandlung des Cyclobutanols unter dem Einfluß der Bromwasserstoffsäure in 1.3-Dibrombutan. In dieser Umwandlung mußte als Zwischenphase die Hauptrolle Bicyclobutan spielen, dessen Entstehen nach folgendem Schema natürlich erscheint:



683. Carl Bülow und Emil Klemann:

Beitrag zur Kenntnis der am Stickstoffatom heterocyclischer Verbindungen hängenden Amidogruppe.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. November 1907.)

Die ersten Repräsentanten heterocyclischer Verbindungen mit einer am Ringstickstoff hängenden, phenylierten Amidogruppe haben Knorr und Bülow²⁾, wahrscheinlich aber auch Paal³⁾, im Jahre 1884 aus 1.4-Diketonen und Phenylhydrazin dargestellt.

1900 gewannen Busch und Heinrichs⁴⁾ aus Phenylcarbazid-carbonsäureäthylester durch Alkoholabspaltung Amidourazol: ein fünfgliedriger Heteroring mit einem freien *N*-Amid. Diese Gruppe wurde mit salpetriger Säure behandelt und durch ein Wasserstoffatom ersetzt.

Dieselbe Reaktion beobachteten v. Pechmann und Mills⁵⁾ bei ihrem 1-*N*-Amido-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäureäthylester und Fran-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **65**, 961.

²⁾ Knorr und Bülow, diese Berichte **17**, 2058 [1884]; Knorr, diese Berichte **18**, 304 und 1568 [1885]; Ann. d. Chem. **236**, 295 [1886].

³⁾ Paal, diese Berichte **17**, 914 [1884].

⁴⁾ Busch und Heinrichs, diese Berichte **33**, 460 [1900]; Busch, Festschrift zum Geburtstage des Prinzregenten Luitpold. Erlangen 1901. Chem. Zentralbl. **1901**, I, 936.

⁵⁾ Mills, Dissertation, Tübingen 1901. Angenommen von der Fakultät am 3. August; v. Pechmann und Mills, diese Berichte **37**, 3837 [1904].