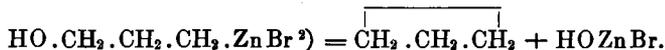
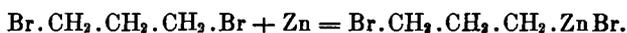


Gegenwart von Wasser, und zwar in ziemlich großen Mengen, erfordert. Im Einklange damit steht die von Gustavson<sup>1)</sup> angegebene Tatsache, daß weder reines Trimethylenbromid für sich, noch seine absolut-alkoholische Lösung mit Zinkstaub in Abwesenheit von Wasser selbst bei 80—100° in Reaktion tritt, während Wasser und Zinkstaub aus ihm leicht Trimethylen bilden. Da nun Äthylenbromid, mit Zinkstaub und Eisessig zusammengebracht, sofort stürmisch Äthylen entwickelt, so sind wir geneigt zu glauben, daß die Reduktion des Äthylenbromids entweder in einer einfachen Abspaltung von Brom durch Zink besteht, oder nach folgenden Gleichungen unter intermediärer Bildung zinkorganischer Verbindungen verläuft:



Das Trimethylenbromid liefert jedenfalls zuerst zinkorganische Verbindungen, die aber vom anwesenden Wasser unter Bildung von Trimethylen sofort zersetzt werden, wie es etwa folgende Formeln veranschaulichen:



#### 412. N. Zelinsky und J. Gutt: Über Äthyl-tetramethylen.

[Aus dem Labor. für org. und analytische Chem. d. K. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 20. Juni 1908).

Die Tetramethylen-Kohlenwasserstoffe sind sehr wenig studiert worden<sup>3)</sup>; Versuche zu ihrer Darstellung aus den substituierten Glutarsäuren<sup>4)</sup> sind infolge der geringen Ausbeuten an den entsprechenden Ketonen mit großen Schwierigkeiten verbunden. Allein ihre Eigenschaften, ihre möglichen Eigentümlichkeiten und Isomerieverhältnisse

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 19, 492.

<sup>2)</sup> Vielleicht könnte man dann auch die von Mokiewsky (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 30, 902 [1898]) beobachtete Bildung von Äthylen aus Äthylenbromhydrin, Zinkstaub und wäßrigem Alkohol durch Bildung einer analogen intermediären zinkorganischen Verbindung erklären.

<sup>3)</sup> Colman, Perkin, Journ. Chem. Soc. 53, 201; Willstätter und Bruce, diese Berichte 40, 3979 [1907]; Kischner, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 509.

<sup>4)</sup> N. Zelinsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 29, 280 [1897].

gegenüber den Kohlenwasserstoffen mit anderen Kohlenstoffringen machen ihre Erforschung notwendig. In vorliegender Mitteilung beschreiben wir einen Kohlenwasserstoff, welcher, seiner Bildungsweise und einigen Eigenschaften nach, als Äthyl-tetramethylen aufgefaßt werden kann.

Bei seiner Darstellung gingen wir von dem Amid der Tetramethylen-carbonsäure aus. 40 g Amid mit dem Schmp. 151° wurden nach der Methode von Béis<sup>1)</sup> in Acetyltetramethylen umgewandelt. Zu 3 Mol. Magnesiummethyljodid wurde unter Abkühlung 1 Mol. trocknes, fein zerriebenes Amid allmählich zugegeben. Die Einwirkung verläuft sehr glatt unter Gasentwicklung. Dann wurde die erhaltene Lösung 6 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, wobei sie etwas zähflüssiger wurde, mit kaltem Wasser zersetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Zu dem Destillat wurde trocknes Kaliumcarbonat zugegeben, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und, nach vorsichtigem Verjagen des Äthers, über 25 g an reinem Keton mit dem Sdp. 136—136.5° (750 mm) erhalten.

$$n_{19.3}^{19.3} = 1.4322; d_{40}^{10} = 0.9112; d_{40}^{20} = 0.9020^2).$$

Mol.-Ref. = 28.17; ber. für  $C_6H_{10}O$  = 27.80. Increment: 0.37,

Das entsprechende Semicarbazon, aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 148—149° (korr).

0.0821 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 744 mm).

$C_7H_{13}ON_3$ . Ber. N 27.09. Gef. N 27.41.

#### Methyl-cyclobutyl-carbinol.

15 g Keton wurden mittels Natrium in feuchtem Äther bei 0° im Kohlensäurestrom reduziert. Es resultierten 14 g reiner Alkohol mit dem Sdp. 144° (752 mm) und folgenden Konstanten; letztere sind von Perkin nicht ermittelt worden.

$$n_{18.8}^{18.8} = 1.14451; d_{40}^{10} = 0.9075; d_{40}^{20} = 0.8997.$$

Mol.-Ref. = 29.56; ber. für  $C_6H_{12}O$  = 29.14. Increment: 0.42.

Das entsprechende Phenylurethan schmilzt, nach einmaligem Umkristallisieren aus 80-prozentigem Methylalkohol, bei 87.5—88°.

0.1329 g Sbst.: 8.00 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ . Ber. N. 6.40. Gef. N 6.68.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 187, 575.

<sup>2)</sup> Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 61, 48: Sdp. 134° (738 mm) und  $d_{20} = 0.9028$ .

## Äthyl-tetramethylen.

11 g Methylcyclobutylcarbinol wurden in 4 Volum Jodwasserstoffsäure (1.96) gelöst. Nach wenigen Augenblicken wird starkes Erwärmen beobachtet, und das Jodid scheidet sich als Ölschicht aus; das Ganze wird dann auf einige Stunden sich selbst überlassen. Auf die Isolierung des Jodids wurde verzichtet; zu dem Gemische wurde Eisessig bis zur Auflösung der Ölschicht und allmählich 30 g Zinkstaub unter Abkühlung und unter Rückflußkühlung zugegeben. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade siedete der mit Wasserdampf abgeblasene, mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff bei 72.5° (771 mm); er reagierte nicht im geringsten mit trockenem Brom, konzentrierter Schwefelsäure oder Permanganat in Gegenwart von Soda. Nichtsdestoweniger wurde er doch mit Schwefelsäure und darauf mit Permanganat bearbeitet und siedete danach über Natrium in der Hauptmenge (6 g) bei 72.2—72.5° (korr.) und nur sehr wenig bei 72.5—73°.

$$n_{19.5}^{20} = 1.4080; d_{40}^{100} = 0.7540; d_{40}^{200} = 0.7450.$$

$$\text{Mol.-Ref.} = 27.80; \text{ber. für } C_6H_{12} = 27.62.$$

0.0854 g Sbst.: 0.2684 g CO<sub>2</sub>, 0.1106 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 85.60, H 14.40.

Gef. » 85.71, » 14.50.

Synthetisches Methylpentamethylen (unser Präparat) aus  $\beta$ -Methylcyclopentanon siedet bei 72.0—72.2° (korr.) und hat

$$n_{20}^{20} = 1.4094 \text{ und } d_{40}^{200} = 0.7483.$$

## Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

1 $\frac{1}{2}$  g Kohlenwasserstoff wurden tropfenweise zu einem gelinde erhitzten Gemische von 10 g Salpetersäure (1.5) + 10 g Salpetersäure (1.4) zugegeben, das sich in einem kleinen Kolben mit gutem Rückflußkühler befand. Nach dem Abdampfen der Säure wurde eine ziemlich große Menge Krystalle erhalten. Sie wurden mit trockenem Äther gewaschen, in Wasser aufgenommen, mit Tierkohle bearbeitet und schmolzen, aus Wasser umkrystallisiert, bei 185°. Wie aus dem Schmelzpunkte und der geringen Löslichkeit in Äther zu sehen ist, stellt die erhaltene Säure Bernsteinsäure vor, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

0.0848 g Sbst.: 0.1275 g CO<sub>2</sub>, 0.0392 g H<sub>2</sub>O.

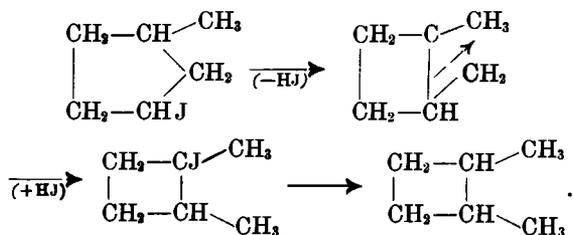
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 40.66, H 5.12.

Gef. » 41.00, » 5.17.

Andere Säuren wurden nicht gefunden; von dem in Äther leicht löslichen Anteile wurden nur Spuren erhalten; sie schmolzen oberhalb

130° unter Zersetzung. Glutarsäure wurde unter den Oxydationsprodukten nicht erhalten. Somit sprechen die Oxydationsverhältnisse unseres Kohlenwasserstoffs für seine Zugehörigkeit zur Cyclobutanreihe, ungeachtet der sehr großen Ähnlichkeit mit Methylpentamethylen in bezug auf Refraktion und Siedetemperatur.

Wir sind gegenwärtig mit der Aufklärung der Frage beschäftigt, in welchem Verhältnisse das von uns beschriebene Äthyl-tetramethylen zu dem ihm isomeren Methylpentamethylen steht. Dies erscheint um so notwendiger, da bei vorsichtiger Oxydation von synthetischem Methylpentamethylen mit der theoretischen Menge Salpetersäure (1 g Kohlenwasserstoff + 4 g 80-prozentiger Salpetersäure) im zugeschmolzenen Rohre anfangs bei 100°, zuletzt kurze Zeit bei 180°, anstatt der erwarteten Glutarsäure, ausschließlich Bernsteinsäure mit dem Schmp. 185° sich gebildet hat. Nun kann man die Frage aufstellen, ob das bekannte synthetische Methylpentamethylen wirklich die ihm zugeschriebene Konstitution besitzt oder der Cyclobutanreihe angehört und möglicherweise *ortho*-Dimethyltetramethylen vorstellt, das bei der Oxydation nur Bernsteinsäure liefern muß; die Isomerisation des Methyl-(1)-cyclopentanoljodids-(3) kann man sich auf folgende Weise denken:



Anmerkung: Diese Arbeit ist bereits am 14. Dezember vorigen Jahres in der chemischen Sektion der Kais. Ges. der Liebhaber der Naturwissenschaft in Moskau referiert worden.