

438. E. Wedekind und M. Miller:

Über einen Kohlenwasserstoff der Cyclobutan-Reihe.

[8. Mitteilung¹⁾ über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1911.)

Das Diketo-tetramethyl-cyclobutan, das nach Wedekind und Weißwange²⁾ aus Isobutyrylchlorid durch Chlorwasserstoffentziehung mittels Triäthylamin, nach Staudinger und Klever³⁾ durch Polymerisation von Dimethylketen entsteht, sollte durch Reduktion zunächst einen disekundären Alkohol und dann über das Dijodid den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff, das 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutan,

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$, liefern. Gerade dieses Diketon ist beständig genug, um die erforderlichen Reaktionen zuzulassen, ohne daß eine Aufspaltung des Ringes zu befürchten wäre⁴⁾. Tatsächlich kann man das Diketon nach dem Vorbilde der v. Baeyerschen Arbeiten⁵⁾ in der Hexamethylen-Reihe mittels Natriumamalgam unter Durchleiten von Kohlensäure zu einem disekundären Alkohol reduzieren, welcher dem Chinit (Cyclohexan-1.4 diol) entspricht. Dieser Alkohol liefert auch ein ziemlich hochsiedendes Diacetat, das zur Reinigung des Cyclobutandiols dienen kann. Die Ausbeuten sind indessen so schlecht, daß auf die Weiterführung dieser Versuche verzichtet werden mußte. Da es uns nur darauf ankam, zu zeigen, daß man — ausgehend von einem einfachen Säurechlorid — mit Hilfe der Tertiärbasen-Reaktion schließlich zu einem Kohlenwasserstoff der Cyclobutan-Reihe gelangen kann, so versuchten wir, das Diketon mittels der Grignardschen Reaktion in einen ditertiären Alkohol überzuführen, der uns dann einen homologen Kohlenwasserstoff liefern sollte. Diese Arbeitsweise ist bequemer, und man erhält — bei Anwendung von Äthylmagnesiumbromid — in nahezu quantitativer Ausbeute das gewünschte 2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan-1.3-diol (I) als farbloses Öl. Dieses wird durch Jodwasserstoff sehr leicht in das Dijodid (II) übergeführt, welches aber wegen seiner Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. Das rohe Jodid liefert endlich bei der Re-

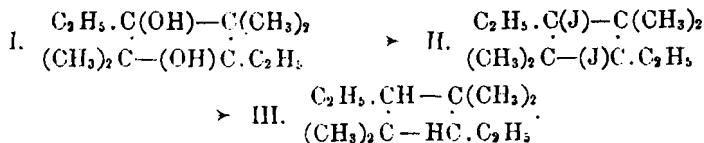
¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen siehe B. 44, 198 [1911] und A. 378, 261 ff. [1911].

²⁾ B. 39, 1632 [1906]. ³⁾ B. 39, 968 [1906].

⁴⁾ Vergl. Wedekind und Miller, B. 43, 843 [1910].

⁵⁾ Vergl. u. a. B. 25, 1033 [1892]; 26, 229 [1893].

duktion¹⁾ mit Zink und Eisessig das 2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan (III):



Das Tetramethyl-diäthyl-cyclobutan verhält sich in jeder Beziehung wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff von großer Beständigkeit.

Es sollen nach der angegebenen Methode noch weitere Kohlenwasserstoffe der Cyclobutan-Reihe dargestellt werden, damit deren Eigenschaften besser bekannt werden.

2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan-1.3-diol.

Eine aus 1.4 g Magnesiumspänen und 7 g Bromäthyl bereitete Äthylmagnesiumbromid-Lösung wurde portionsweise mit einer ätherischen Lösung von 4.2 g Diketo-tetramethyl-cyclobutan versetzt. Die Reaktion ist ziemlich lebhaft; es muß daher mit Eis gekühlt werden. Nach etwa 1-tägigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in bekannter Weise aufgearbeitet: nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges hinterbleibt ein Öl, das unter 30 mm Druck zwischen 128—130° übergeht und einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde der ditertiäre Alkohol nochmals im Vakuum destilliert.

0.1130 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.1225 g H₂O. — 0.1649 g Sbst.: 0.4350 g CO₂, 0.1830 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 72.0, H 12.00.

Gef. » 71.7, 71.6, » 12.05, 12.3.

2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan.

4 g ditertiärer Alkohol wurden in 15 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) aufgelöst; unter deutlicher Wärmeentwicklung schied sich das Dijodid nach kurzer Zeit als braunes Öl ab. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde das Jodid der Mischung mit Äther entzogen. Das nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl ließ sich nicht in reinem Zustand isolieren, da selbst bei der Destillation im Vakuum lebhaftere Zersetzung eintrat.

Es wurde das rohe Dijodid direkt weiter verarbeitet, indem das Reduktionsgemisch bis zur Auflösung der Ölschicht mit Eisessig ver-

¹⁾ Vergl. u. a. v. Baeyer, A. 278, 110 [1894] und Knoevenagel, A. 297, 167 [1897].

setzt wurde. Nach Zugabe von 30 g Zinkstaub wird die stark gelbgefärbte Lösung farblos, und nach 10-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reduktion beendet. Die vom überschüssigen Zinkstaub filtrierte Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser vorsichtig mit Soda neutralisiert, worauf der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und mit einer 3-prozentigen Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von wenig Soda etwa $\frac{1}{4}$ Stunde durchgeschüttelt wurde. Nach nochmaligem Überreiben mit Wasserdampf, Aussalzen, Ausäthern, Trocknen und Destillieren erhält man den Kohlenwasserstoff als eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 124—125°. Zur Analyse wurde eine bei 125° konstant siedende Fraktion verwendet.

0.1145 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.1419 g H₂O. — 0.0888 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

C₁₂H₂₄. Ber. C 85.7, H 14.3.
Gef. » 85.35, 85.45, » 13.89, 13.98.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Dampfdichte nach Viktor Meyer¹⁾:

0.2911 g Sbst.: 45.4 ccm Luft (15°, 735 mm). — 0.0955 g Sbst.: 15.1 ccm Luft (18°, 724 mm).

C₁₂H₂₄. Mol.-Gew. Ber. 168. Gef. 159, 157.

Das Tetramethyl-diäthyl-cyclobutan ist beständig gegen Kaliumpermanganat und kalte konzentrierte Schwefelsäure; es addiert kein Brom.

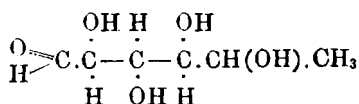
Straßburg, Chem. Universitätslaboratorium, im Oktober 1911.

439. Emil Votoček und Cyrill Krauz:

Abbau der Isorhodeose.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

In der Arbeit »Über Isorhodeose«²⁾ zeigte der erste von uns, daß dieser Zucker das optische Spiegelbild der von E. Fischer seinerzeit beschriebenen Epirhamnose (Isorhamnose) darstellt, d. h. daß der Isorhodeose die Konfigurationsformel:



zukommt.

¹⁾ Als Heizflüssigkeit diente Anilin (Sdp. 182°). ²⁾ B. 44, 819 [1911].