

173. B. A. Kasansky: Über die Dehydratation des Dimethyl-cyclobutyl-carbinols.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Moskauer Staats-Universität.]

(Eingegangen am 7. März 1936.)

Die Umwandlungen des Dimethyl-cyclobutyl-carbinols waren Gegenstand mehrerer Untersuchungen von N. M. Kishner, der feststellte, daß der genannte Alkohol unter verschiedenen Bedingungen äußerst leicht in Cyclopentan-Derivate übergeht. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff¹⁾ bildet er ein Gemisch von Bromiden; eines von diesen spaltet leicht Bromwasserstoff ab und geht in 1.2-Dimethyl-cyclopentan über, während das andere Bromwasserstoff erst beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge abgibt und dabei 1.1-Dimethyl-cyclopentan liefert. Ebenso verhalten sich die Jodide, die aus Dimethyl-cyclobutyl-carbinol durch Einwirkung von gasförmigem Jodwasserstoff erhalten werden. Bei direkter Dehydratation des Dimethyl-cyclobutyl-carbinols durch Erwärmen mit Oxalsäure²⁾ oder verd. Schwefelsäure³⁾ erhält man 1.2-Dimethyl-cyclopentan. Die Reduktion des Carbinols durch Erhitzen mit einem Überschuß an Jodwasserstoffsäure⁴⁾ führt zur Bildung von 1.2-Dimethyl-cyclopentan.

Keine der angeführten Reaktionen liefert also Isopropyliden-cyclobutan oder Isopropyl-cyclobutan, deren Bildung man bei einem normalen Verlauf der Prozesse erwarten dürfte. In allen Fällen vollzieht sich unter dem Einfluß von Reagenzien mit sauren Eigenschaften eine Isomerisation des viergliedrigen Ringes zu einem fünfgliedrigen, wie dies in einer ganzen Reihe anderer Reaktionen sehr sicher nachgewiesen worden ist, z. B. bei verschiedenen Umwandlungen des Cyclobutyl-carbinols⁵⁾.

Das Diäthyl-cyclobutyl-carbinol weist ein analoges Verhalten auf⁶⁾. Nur beim Diphenyl-cyclobutyl-carbinol⁷⁾ ist es gelungen, die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Diphenyl-methylen-cyclobutan auf normalem Wege zu erreichen. Die Anwesenheit von zwei-Phenylgruppen in dem Alkohol-Molekül macht anscheinend den Cyclobutan-Ring in diesem Falle so beständig, daß er der Isomerisation nicht anheimfällt.

Es schien uns interessant, die Dehydratation des Dimethyl-cyclobutyl-carbinols unter solchen Bedingungen durchzuführen, die den Gebrauch von Reagenzien sauren Charakters ausschließen. Es ist bekannt, daß nach der Xanthogen-Methode von Tschugajew, die mit Erfolg in vielen Fällen zur Dehydratation der cyclischen Alkohole angewendet worden ist, diese Bedingung erfüllt wird. Die Xanthogen-ester der primären und sekundären Alkohole sind ziemlich stabil: man kann sie aus den Toluol- oder Xylol-Lösungen, in welchen sie dargestellt werden, isolieren und einer Zersetzung im reinen Zustande unterwerfen. Was die tertiären Alkohole betrifft, so ist die Darstellung und Zerlegung ihrer Xanthogen-ester kaum erforscht⁸⁾.

1) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 509 [1905], **40**, 999 [1908].

2) *ibid.* **40**, 678, 1011 [1908].

3) *ibid.* **40**, 682 [1908].

4) *ibid.* **40**, 688 [1908].

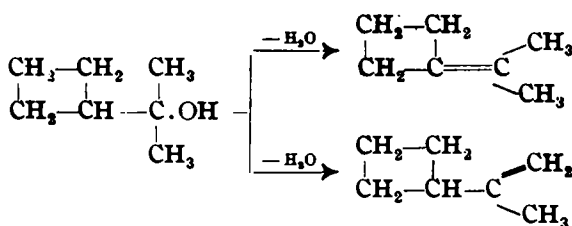
5) Demjanow, B. **40**, 4961 [1907]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 837 [1910].

6) Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 517 [1905], **43**, 1149 [1911].

7) Kishner, *ibid.* **42**, 1227 [1910].

8) Gandurin, B. **41**, 4362 [1908].

Höchstwahrscheinlich sind sie viel weniger beständig, so daß ihre Zersetzung schon in der Lösung beginnen kann. Deshalb wählten wir als Lösungsmittel Dekalin, dessen Siedepunkt sich von dem des erwarteten Isopropyliden-cyclobutans stark unterscheidet. In der Tat begann die Zersetzung des Xanthogenats gleich nach seiner Bildung, so daß es vom Lösungsmittel nicht befreit werden konnte und deshalb der Spaltung in derselben Lösung unterworfen wurde. Das sich dabei bildende Dehydratationsprodukt ließ sich wegen der niedrigen Siedetemperatur leicht abdestillieren. Es wurde gereinigt und analysiert. Seine Oxydation durch die berechnete Menge Permanganat (unter 0°) führte zur Bildung einer Reihe von Verbindungen, von denen Aceton und Acetyl-cyclobutan identifiziert wurden. Dies weist darauf hin, daß bei der Dehydratation die Elemente des Wassers in zwei Richtungen abgespalten werden und ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen entsteht:



Aus der ersten Verbindung muß sich bei der Oxydation Aceton bilden, aus der zweiten Acetyl-cyclobutan, was auch tatsächlich beobachtet wurde. Cyclobutanon, das sich bei einer vorsichtigen Oxydation des ersten Kohlenwasserstoffes bilden könnte, ließ sich nicht nachweisen, vielleicht wegen seiner verhältnismäßig guten Wasser-Löslichkeit und dem Fehlen von spezifischen Reaktionen. Unter den Oxydationsprodukten wurde noch ein Glykol aufgefunden, das wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht wurde, und eine Säure, die in ihrem Schmelzpunkt der Bernsteinsäure nahe kam.

Das bei der Dehydratation des Dimethyl-cyclobutyl-carbinols erhaltene Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde einer ausführlicheren Untersuchung nicht unterworfen, da seine Menge dazu nicht ausreichte. Wir beabsichtigen, die Dehydratation in größerem Umfang zu wiederholen und die Reaktionsprodukte und ihre Umwandlungen gründlicher zu untersuchen, wobei wir unsere Versuche auch auf andere drei- und viergliedrige Ringe enthaltende tertiäre Alkohole ausdehnen werden. Einstweilen haben wir das Dehydratationsprodukt des Dimethyl-cyclobutyl-carbinols nach Tschugajew der katalytischen Hydrierung unterworfen und so das bisher nicht beschriebene Isopropyl-cyclobutan erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Dimethyl-cyclobutyl-carbinol.

Als Ausgangsprodukt bei der Darstellung dieses Alkohols diente der Äthylester der Cyclobutan-carbonsäure mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 150.5—151.5° (751.5 mm); $n_D^{17.5} = 1.4268$; $d_4^{17.5} = 0.9573$; MR = 34.34, ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ 33.98 (Inkrement also 0.36).

Der Ester wurde nach Grignard mit Hilfe von Magnesium und Methyljodid in den tertiären Alkohol umgewandelt. Das erhaltene Dimethyl-cyclobutyl-carbinol besaß folgende Konstanten: Sdp. 144.5 bis 145.5° (743 mm), $n_D^{14.5} = 1.4483$, $d_4^{14.5} = 0.8963$, MR = 34.10, ber. für $C_7H_{14}O$ 33.89 (Inkrement 0.21). Derselbe Alkohol wurde auch durch Einwirkung von Magnesium und Methyljodid auf Acetyl-cyclobutan dargestellt. Letzteres war durch Überleiten eines Gemisches von Cyclobutan-carbonsäure und Essigsäure bei 410° über einen aus MnO und ZnO⁹⁾ bestehenden Katalysator synthetisiert worden. Der so erhaltene tertiäre Alkohol wies folgende Eigenschaften auf: Sdp. 144.5—145.5° (742 mm), $n_D^{17} = 1.4473$, $d_4^{17} = 0.8950$, MR = 34.09, ber. für $C_7H_{14}O = 33.89$ (Inkrement 0.20).

Dehydratation des Dimethyl-cyclobutyl-carbinols.

65 g des tertiären Alkohols wurden in 450 g Dekalin gelöst. Zur Lösung wurden 35 g Kalium zugesetzt, das allmählich (im Laufe von 2 Tagen) mit dem Alkohol bei 120° (Ölbad) in Reaktion trat. Der Kalium-Rest wurde aus dem Kolben entfernt und 80 g Schwefelkohlenstoff zum erhaltenen Alkoholat zugesetzt. Es bildete sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der im Kolben bis zum nächsten Tag stehen gelassen wurde. Darauf wurden zum entstandenen Xanthogenat allmählich 115 g Methyljodid zugegossen. Das Gemisch wurde vorsichtig auf einem Wasserbade erwärmt, wobei der voluminöse Niederschlag des Xanthogen-esters durch einen dichteren Bodensatz von Kaliumjodid ersetzt wurde und eine merkliche Ester-Zersetzung begann (intensive Bildung von Gasbläschen). Jetzt wurde in einem Ölbad bei 120° weiter erwärmt; dabei destillierte der Überschuß an Methyljodid und Schwefelkohlenstoff, sowie die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte ab. Zum Rest wurde Wasser bis zum Auflösen des Kaliumjodids gegeben, die obere Kohlenwasserstoff-Schicht abgetrennt und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Die in der Lösung verbliebenen Reaktionsprodukte wurden mittels eines Dephlegmators abgetrieben. Das Destillat wurde mit der früher aus dem Ölbad übergegangenen Fraktion vereinigt und das ganze Gemisch mehrmals erst mit wäßriger 50-proz., dann mit alkohol. Natronlauge geschüttelt und zur Entfernung von Schwefelverbindungen mit Natrium gekocht. Das auf diese Weise gereinigte Reaktionsprodukt wurde mit Hilfe einer 1 m langen Vigreux-Kolonnen fraktioniert, wobei 15 g einer Fraktion vom Sdp. 98—100° (739.2 mm) erhalten wurden.

$n_D^{20.3} = 1.4364$, $d_4^{20.3} = 0.7747$, MR = 32.46, ber. für C_7H_{12} (") = 31.86 (Inkrement 0.60).

0.1473 g Sbst.: 0.4730 g CO₂, 0.1652 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87.40, H 12.60. Gef. C 87.58, H 12.55.

Oberflächenspannung $\gamma_{20.3^\circ} = 23.7^{10)}$ (nach der Methode des größten Blasen-Druckes); Parachor P = 273.4, ber. für C₇H₁₂ als vielgliedriger Ring mit Doppelbindung P = 274.2 [Konstanten von Mumford und Phillips¹¹⁾]. Der gefundene Wert stimmt sehr gut mit dem berechneten überein, trotzdem, wie weiter gezeigt wird, der untersuchte Stoff ein Gemisch von Isomeren darstellt. Die Fraktion entfärbt augenblicklich alkalische Permanganat-Lösung und Bromwasser.

⁹⁾ s. auch Zelinsky u. Kasansky, B. 60, 1101 [1927].

¹⁰⁾ Diese Bestimmungen wurden unter liebenswürdiger Mitwirkung von Prof. D. N. Kurssanow, dem wir unseren Dank aussprechen, durchgeführt.

¹¹⁾ Journ. chem Soc. London 1929, 2112.

Oxydation der Fraktion 98—100°.

3 g Kohlenwasserstoff wurden durch eine 1-proz. Lösung von 6.25 g Kaliumpermanganat (etwas weniger als 2 Sauerstoffatome pro C_7H_{12}) unter kräftigem Rühren und Kühlen (unter 0°) oxydiert. Nach 1½ Stdn. war alles Permanganat reduziert, und das Reaktionsprodukt besaß nur noch einen schwachen Kohlenwasserstoff-Geruch. Das Mangansuperoxyd wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus dem Filtrat 1 l Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat gab deutliche Jodoform-Reaktion, was auf das Vorhandensein von Verbindungen mit der Gruppierung $-CO.CH_3$ hinweist. Auch die Aceton-Reaktion nach Tschelintzew¹³⁾ fiel positiv aus: 1 ccm des Destillats wurde mit 1 ccm 2-proz. Furfurol-Lösung und 1 ccm 5-proz. Natronlauge vermischt. Das Gemisch wurde 45 Min. auf 50° erwärmt und auf ein Volumen von 50 ccm durch Zusatz von 60-proz. Schwefelsäure gebracht. Dabei trat sofort eine deutliche violett-rote Färbung auf. Die Anwesenheit von Aceton in den Oxydationsprodukten war auf diese Weise festgestellt.

Darauf wurden 500 ccm vom Destillat abgetrieben, die bei einer abermaligen Destillation 250 ccm Flüssigkeit ergaben. Nach Sättigung mit Pottasche wurden 50 ccm davon abdestilliert und wieder mit Pottasche gesättigt. Dabei sonderte sich eine flüssige Schicht ab, die in konz. Pottasche-Lösung unlöslich war. Diese Flüssigkeit wurde vorsichtig mittels einer Capillarpipette abgezogen und mit einer Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat behandelt. Das erhaltene Semicarbazon löste sich ziemlich leicht in Äthylalkohol. Nach 2-maliger Krystallisation aus wäßrigem Alkohol war der Schmp. 137.5—138.5°. Zum Vergleich mit diesem Semicarbazon wurde das Semicarbazon des Acetyl-cyclobutans dargestellt, das nach 2 Krystallisationen aus wäßrigem Alkohol bei 140.5—141° schmolz. Eine Mischprobe beider Semicarbazone schmolz bei 138—139°. Folglich war die Anwesenheit von Acetyl-cyclobutan in den Oxydationsprodukten nachgewiesen.

Der bei der ersten Destillation zurückgebliebene Rest wurde bis zur Trockne eingedampft und mehrere Male mit Chloroform unter Erwärmen behandelt. Nach dem Eindampfen der Chloroform-Lösung blieb eine dicke, zähe Flüssigkeit zurück, wie es scheint, ein intermediäres Oxydationsprodukt, vielleicht ein Glykol. Wegen seiner geringen Menge (0.4 g) wurde es nicht untersucht.

Nach der Chloroform-Behandlung wurde der Rest mit Salzsäure angesäuert und die flüchtige Säure mit Dampf abgetrieben. Die erhaltene Lösung wurde wiederholt mit Äther extrahiert und der Äther verdampft, wobei eine unbedeutende Menge von Krystallen, vermischt mit einem öligen Stoff, ausfiel. Die auf einem Tonteller abgepreßten Krystalle schmolzen bei 178—179°. Eine Mischprobe mit Bernsteinsäure ergab den Schmp. 181—182°.

Hydrierung der Fraktion 98—100°: Isopopyl-cyclobutan.

Die Fraktion 98—100° wurde nach Sabatier über reduziertem Nickel auf Asbest bei 135° hydriert. Es bildete sich ein Kohlenwasserstoff, der bei 90.5—91.5° (750 mm) siedete; $n_D^{14.5} = 1.4125$, $d_4^{19} = 1.4096$, $d_4^{14.5} = 0.7464$,

¹³⁾ Journ. allgem. Chem. [russ.] **3**, 319 [1933].

MR = 32.74, ber. für C₇H₁₄ 32.33 (Inkrement 0.41). Der Kohlenwasserstoff reduzierte alkalische Permanganat-Lösung nicht.

0.1273 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.1661 g H₂O.

C₇H₁₄. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.48, H 14.60.

Er unterschied sich ziemlich merklich durch seine physikalischen Eigenschaften sowohl von Propyl-cyclobutan als auch von 1.2-Dimethyl- und 1.1-Dimethyl-cyclopentan, die von Kishner durch verschiedene Umwandlungen aus dem Dimethyl-cyclobutyl-carbinol dargestellt worden sind. Dies ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

	Sdp.	n _D	d	MR	
				Gef.	Ber.
Isopropyl-cyclobutan ..	90.5—91.5° (750 mm)	1.4125 (14.5°) 1.4096 (19°)	0.7464 ($\frac{14}{15}$)	32.74	32.33
Propyl-cyclobutan ¹³⁾ ..	99—100° (736.2 mm)	1.4119 (19°)	0.7440 ($\frac{14}{15}$)	32.80	32.33
1.2-Dimethyl-cyclopentan ¹⁴⁾ ..	92.7—93° (762 mm)	1.4126 (20°)	0.7534 ($\frac{20}{21}$)	32.42	32.33
1.1-Dimethyl-cyclopentan ¹⁵⁾ ..	88° (762 mm)	1.4131 (20°)	0.7547 ($\frac{20}{21}$)	32.39	32.33

174. B. A. Kasansky, A. F. Plate und K. M. Gnatenko: *Synthese einiger monosubstituierter Cyclopentan-Homologen mit verzweigten Seitenketten.*

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chemie d. Moskauer Staats-Universität.]
(Eingegangen am 7. März 1936.)

Monosubstituierte Cyclopentan-Homologe mit einer verzweigten Seitenkette von nebenstehender Struktur sind in der Literatur nur in geringer Zahl und höchst unvollständig beschrieben worden. Eisenlohr¹⁾ gibt die physikalischen Eigenschaften des aus Cyclopentanon mittels der Grignard-Reaktion synthetisierten Isopropyl-cyclopentans an. Hierzu muß bemerkt werden, daß alle physikalischen Konstanten des *n*-Propyl-cyclopentans, das in derselben Arbeit beschrieben und auf gleiche Weise dargestellt wurde, vollständig mit denen der Isopropyl-Verbindung zusammenfallen, obwohl die verschiedenen Strukturen der Seitenketten beider Kohlenwasserstoffe einen gewissen Unterschied in ihren Eigenschaften, und vor allem in ihrem Siedepunkt bedingen müßten. Für *n*-Propyl-cyclopentan gibt Eisenlohr: Sdp. 129.5°, $n_{D}^{20} = 1.4247$, $d_4^{20} = 0.7718$, für Isopropyl-cyclopentan: Sdp. 128—129°, $n_{D}^{20} = 1.4247$, $d_4^{20} = 0.7717$ an.



¹³⁾ B. **60**, 1101 [1927].

¹⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1014 [1908].

¹⁵⁾ *ibid.* **40**, 1007 [1908], vergl. auch **45**, 979 [1913].

¹⁾ C. **1926** I, 75.