

Studien zum Ramaneffekt

LXXIII. Einige Derivate des Drei- und Vier-Ringes

Von

R. SKRABAL

153. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 12. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Im Anhang werden als Ergänzung zu den Mitteilungen Nr. 64¹, 67², 71³, 72⁴ die Raman-Spektren einiger weiterer Substanzen mit Cyclopropan- bzw. Cyclobutan-Ring mitgeteilt. Und zwar von: Cyclopropan- und Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diaethylester, von Cyclopropyl- und Cyclobutyl-carbaminsäure-methylester, von Cyclobutyl-amin und N-Dimethylcyclobutyl-amin sowie endlich von jenem Reaktionsprodukt, das beim Diazotieren des Cyclobutyl-amins erhalten wird.

a) Was das letztere anbelangt, so finden sich in der Literatur vielfach Hinweise dafür, daß bei dieser Diazotierung eine teilweise Isomerisierung derart stattfindet, daß ein Gemisch aus Cyclobutanol $C_4H_7 \cdot OH$ und Cyclopropylcarbinol $C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ entsteht: Nach BÖSEKEN⁵ wird im Gegensatz zu anderen Cyclobutan-derivaten das „Cyclobutanol“ teilweise hydriert; nach ZELINSKY-GUTT⁶ zeigt das Oxydationsprodukt dieses Alkoholes Aldehydreaktion.

Da jedoch die Möglichkeit nicht auszuschließen ist, daß die Isomerisierung erst bei der Hydrierung bzw. Oxydation eintritt, — DEMJANOW-DOJARENKO⁷ erhalten auch bei der Oxydation von angeblich reinem Cyclobutanol ein Gemisch von Cyclopropylformaldehyd und Cyclobutanon —, so erscheint der Verlauf der Diazotierung des Cyclobutyl-amins noch nicht ganz geklärt. Nun

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1937) 44, bzw. Mh. Ch. **70** (1937) 44.

² K. W. F. KOHLRAUSCH, R. SKRABAL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 282.

³ K. W. F. KOHLRAUSCH, R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1937) 377, bzw. Mh. Ch. **70** (1937) 377.

⁴ A. W. REITZ, R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb), **146** (1937) 398, bzw. Mh. Ch. **70** (1937) 398.

⁵ J. BÖSEKEN, Chem. Zbl. **1918**, II, 446.

⁶ N. ZELINSKY, J. GUTT, Ber. dtsh. chem. Ges. **40** (1907) 4745.

⁷ N. J. DEMJANOW, M. DOJARENKO, Ber. dtsh. Chem. Ges. **41** (1907) 43.

sind aber, wie gezeigt wurde ^{1, 2, 3, 4}, die Derivate des Cyclobutans einerseits, die des Cyclopropan andererseits durch bestimmte Linien im Schwingungs- (bzw. Raman-) Spektrum charakterisiert und von einander unterscheidbar. Es muß sich somit auf optischem Wege und ohne chemischen Eingriff entscheiden lassen, ob das fragliche Reaktionsprodukt ein einheitlicher Körper ist oder ein Gemisch von merkbaren Mengen beider Ringderivate darstellt.

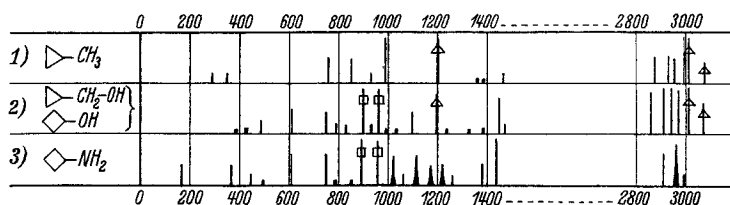


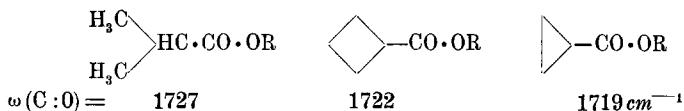
Fig. 1. Ramanspektren von 1 Methyl-cyclopropan,
3 Cyclobutyl-amin und 2 Diazotiertem Cyclobutylamin.

In Figur 1 werden dem Spektrum des Diazotierungsproduktes des Cyclobutyl-amins (Nr. 2) die Ramanspektren jener Substanzen gegenübergestellt, deren für ihr Schwingungsspektrum maßgebliche Konfigurationen noch die meiste Ähnlichkeit mit Cyclopropyl-carbinol einerseits, Cyclobutanol andererseits besitzen; es sind dies Methylcyclopropan⁸ Nr. 1 (Äthylcyclopropan, das seiner Konfiguration nach geeigneter wäre, wurde leider noch nicht spektroskopisch untersucht) und Cyclobutyl-amin Nr. 3. Die für den Cyclopropan- bzw. Cyclobutanring charakteristischen Linien bei 1200, 3010, 3070 bzw. 900, 960 wurden im Spektrum 1 bzw. 3 mit den Zeichen Δ bzw. \square kenntlich gemacht. Der Vergleich der drei Spektren und die Feststellung, daß beide Arten von charakteristischen Linien sich im Spektrum Nr. 2 wiederfinden, besagt wohl eindeutig, daß bei der Diazotierung von Cyclobutylamin Cyclopropyl-carbinol und Cyclobutanol nebeneinander entstehen; das Mengenverhältnis dürfte ungefähr 1:1 sein.

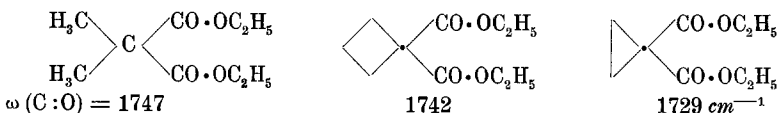
Aus dem übrigen Zahlenmaterial des Anhanges sei folgendes hervorgehoben: b) Es wurde a. a. O. gezeigt, daß die Ringspannung sich durch einen konstitutiven Einfluß insofern äußert, als die Festigkeit einer mit dem Ring konjugierten Gruppe

⁸ L. LESPIEAU, M. BOURGUEL, E. WAKEMAN; Bull. Soc. Chim. France 51/52 (1932) 400.

bei zunehmender Ringspannung herabgesetzt wird. So ergaben sich für die CO-Frequenzen der Monocarbonsäureester im Mittel (vgl. Tabelle 1 in KOHLRAUSCH-SKRABAL⁸) die Werte:

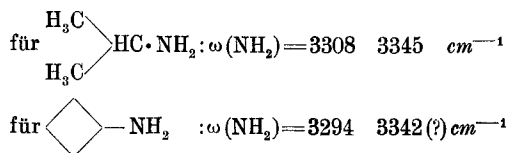


Ein qualitativ gleichartiger Effekt ist an den Dicarbonsäureestern zu beobachten:



Auch in diesen Beispielen bestätigt sich also die seinerzeit abgeleitete Aussage über die konstitutive Wirkung gespannter Ringe.

c) Derselben Fernwirkung der Ringspannung wird man es auch zuschreiben dürfen, daß Cyclobutylamin erniedrigte NH_2 -Frequenzen aufweist. Es ergibt sich nämlich:



wobei der Wert 3342, da nur eine Beobachtung m. F. vorliegt, wegen Überlagerung einer Hg-Linie unsicher ist.

Anhang.

1. *Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diaethylester*; $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot (\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Malonester-synthese (vgl. Literaturzitat⁹). Zweimalige Kolonnen-Fraktionierung bei vermindertem Druck. $\text{Sdp}_{17} 112^\circ$ (Lit. $\text{Sdp}_{12} 104-105^\circ$); $n_{\text{D}, 18.4} = 1.4349$ (Lit. $n_{\text{D}, 19} = 1.4346$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2077, m. F., $t = 16$; Pl. 2078, o. F., $t = 10$; Ugd. m. bis st., $n = 44$.

$\Delta\nu = 146$ (3) (e); 164 (2) (e); 209 (1) (e); 349 (6) (k, ±e, c); 753 (1) (k, e); 854 (7) (k, f, e, c); 930 (6) (k, e); 949 (6) (k, e); 1011 (5) (k, e); 1058 (1) (k, e); 1104 (3) (k, i, e); 1195 (0) (k, e); 1266 (1) (k, e); 1450 (8b) (k, f, e); 1742 ± 7 (4) (e); 2873 (5) (p, k, e); 2938 (12) (g, k, e); 2956 (10) (p, k); 2973 (12b) (g, k, i, e).

2. *Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diaethylester*. $\text{C}_3\text{H}_4 \cdot (\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Herstellung nach DOX-YODER⁹ aus Äthylenbromid und Natrium-malonester. $\text{Sdp}_{14} 98.8-99.4$ (Lit. $\text{Sdp}_{70} 130^\circ$; $\text{Sdp}_{74.8} 214-216^\circ$; $\text{Sdp}_{760} 214-215^\circ$; 213°); $n_{\text{D}, 20.1} = 1.4291$ (Lit.^{10, 11} $n_{\text{D}, 7} = 1.4399$; $n_{\text{D}, 18} = 1.4345$). Bisherige Beobachtung: Keine.

⁹ A. W. DOX, L. YODER, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 2097.

¹⁰ J. H. GLADSTONE, Ber. dtsch. chem. Ges. **19** (1886) 1051.

¹¹ G. J. OESTLING, J. chem. Soc. London. **101** (1912) 473.

Pl. Nr. 2148, m. F., $t=14$; Pl. 2150, o. F., $t=12$; in letzterem Fall s. st. Ugd.; $n=40$.

$\Delta\nu=368$ (2) (*e, c*); 427 (0) (*e*); 507 (1) (*k, e, c*); 586 (0) (*e?*); 682 (0) (*e?*); 750 (2) (*k, e, c*); 852 (3*b*) (*k, f, e, c*); 901 (2) (*e*); 968 (2) (*k, e*); 1021 (3*b*) (*k, e*); 1108 (3) (*k, e*); 1202 (0) (*e*); 1265 (1) (*e*); 1304 (2*b*) (*k, e*); 1412 (00) (*e?*); 1448 (4*b*) (*k, e*); 1729 \pm 7 (2*b*) (*e*); 2933 (4) (*g, k, e*); 2974 (4) (*g, k, e*); 3016 (2) (*g, k, e*); 3090 (1) (*g, k*).

3. *Cyclobutyl-carbaminsäure-methylester*. $C_4H_7 \cdot HN \cdot CO \cdot OCH_3$. Cyclobutan-carbonsäure (l. c.) wurde mit trockenem Ammoniak in ihr Ammoniumsalz übergeführt und dieses 4 Stunden in der Bombe auf 200° erhitzt. Das entstandene Amid wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt (Schmp. 155–156°) und dem Abbau nach E. JEFFREYS unterworfen⁶⁾. Sdp.₁₂ 104–105° (Lit. Sdp.₁₂ 95–96°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2046, m. F., $t=14$; Pl. 2047, m. F., Sp. 0,44, $t=30$. Ugd. s., Sp. st., $n=27$.

$\Delta\nu=164$ (1) (*e*); 349 (5*b*) ($\pm e, c$); 380 (1) (*e*); 492 (1) (*f, e, c*); 708 (1) (*e*); 778 (2) (*e*); 872 (2) (*e*); 903 (7) (*e*); 934 (5) (*e*); 963 (7) (*e*); 1048 (5*b*) (*e*); 1118 (6) (*e*); 1171 (1) (*e*); 1210 (1) (*e*); 1260 (1) (*e*); 1354 (1) (*e*); 1440 (7) (*e*); 1467 (2) (*e*); 1556 (0) (*e*); 1683 \pm 6 $\frac{1}{2}$ (2) (*e*); 2919 (2) (*e*); 2954 (4) (*e*); 2975 (3) (*e*).

4. *Cyclopropyl-carbaminsäure-methylester*. $C_3H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot OCH_3$. Darstellung aus dem Amid der Cyclopropancarbonsäure nach LIPP¹². Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Schmp. 30° (Lit. 30–31°). Sdp.₁₀ 82°2–83°6 (Lit. Sdp.₁₁ 84–85°). Bisherige Beobachtung. Keine. Pl. Nr. 2263, m. F., $t=14$, $\phi=40^\circ$; Ugd. m., Sp. m.; Pl. 2264, o. F., Sp. 0'04, $t=20$, $\phi=40^\circ$; Ugd. im blau überstark, daher fast nur im violett verwendbar; $n=49$.

$\Delta\nu=160$ ($\frac{1}{2}$) ($\pm e$); 361 (3) ($\pm e$); 403 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 505 (1) (*k, e*); 706 (0) (*k, e*); 763 (1) (*k, e*); 828 (3) (*k, i, e*); 877 (1) (*k, e*); 900 (3) (*k, e*); 972 (2) (*k, e*); 999 (2) (*k, f, e*); 1183 (4) (*k, e*); 1223 (2) (*k, e*); 1267 (2) (*k, e*); 1362 (1) (*e*); 1426 (2) (*e*); 1453 (3) (*k, e*); 1688 (0) (*e*); 2874 (1) (*p, e*); 2952 (4) (*g, k, e*); 3016 (5) (*g, o, k, i, e*); 3072 (2) (*g, p, o, e*); 3205 (1) (*g, k?*).

5. *Cyclobutylamin*. $C_4H_7 \cdot NH_2$. Darstellung aus dem Urethan Nr. 3 durch trockene Destillation mit frisch gelöschtem Kalk. Fraktionierung in der Kolonne. Sdp.₇₂₈ 82–83°; Sdp.₇₆₀ 83°2–84°2 (Lit. Sdp.₇₅₂ 81°5°; 81–83°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2042, m. F., $t=14$; Pl. 2043, m. F., Sp. 0'04, $t=30$; Ugd. m., Sp. st., $n=29$.

$\Delta\nu=113$ (3) (*e?*); 165 (2) (*e*); 365 (2) (*f, e, c*); 445 (1) (*e, c*); 499 ($\frac{1}{2}$) (*e?*); 603 (3) (*f, e, c*); 746 (3) (*e, c*); 786 (0) (*e?*); 854 (0) (*e?*); 892 (7) (*e*); 957 (8) (*e*); 1022 (3*b*) (*e*); 1062 (1) (*e*); 1114 (3*b*) (*e*); 1173 (2*b*) (*e*); 1215 (2*b*) (*e*); 1260 (1) (*e?*); 1382 (2) (*e*); 1439 (5) (*e*); 2911 (3) (*e*); 2962 (4*b*) (*e*); 3294 (1) (*e*); 3342 (1) (*e?*).

6. *N-Dimethyl-cyclobutylamin*. $C_4H_7 \cdot N(CH_3)_2$. Darstellung durch Destillation des Trimethyl-cyclobutyl-ammonium-hydroxyds (nach WILLSTÄTTER¹³). Getrocknet über KOH, zweimal destilliert. Sdp.₇₃₂ 96°9–97°2; Sdp.₇₆₀ 98,0–98,3° [Lit. 97–98° (korr.)]. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2219, m. F., $t=18$; Pl. 2220, o. F., $t=10$; Ugd. s., Sp. st.; $n=59$.

$\Delta\nu=250$ ($\frac{1}{2}$) (*e*); 315 (1) (*e*); 360 (3) (*e, c*); 464 (2) (*e*); 479 (2) (*k, e, c*); 595 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 743 (2) (*k, e*); 773 (0) (*e*); 876 (2) (*k, e*); 910 (5) (*k, e*); 944 (1) (*k, e*);

¹² P. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 499 (1932) 20.

¹³ R. WILLSTÄTTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 38 (1905) 1995.

972 (3) (*k, e*); 1033 (1) (*k, e*); 1083 (3) (*k, e*); 1104 (3) (*k, e*); 1162 (3) (*k, e*); 1216 (2) (*k, i, e*); 1270 (1) (*k, e*); 1343 (3) (*k, e*); 1444 (5*b*) (*k, f, e*); 1465 (3) (*k, e*); 2724 (2) (*g, k*); 2768 (7) (*g, k*); 2810 (5) (*g, o, k*); 2848 (1) (*k?*); 2942 (10*b*) (*g, k, i, e*); 2969 (12*b*) (*g, p, o, k, i, e*).

7. *Cyclobutanol* (?); $C_4H_7 \cdot OH$ (?). (Konstitution siehe Text). Herstellung aus dem salzsauren Cyclobutylamin mit Kaliumnitrit und Salzsäure (ZELINSKY, GUTT⁶). Sdp.₇₄₀ 121–122° (Lit. Sdp.₇₄₀ 123°) n_{D,19°2} = 1'4381 (Lit. n_{D,20} = 1'4328). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2114, m. F., t = 20, Ugd. s., Sp. st., Pl. 2115, o. F., t = 13; Ugd. im blau, s. st., Sp. st.; n = 49.

$\Delta v = 387$ ($1/2$) (*e, c*); 432 ($1/2$) (*e*); 483 (1) (*k, e, c*); 609 (2) (*k, e, c*); 748 (2) (*k, e*); 789 (1) (*k, e*); 829 (1) (*k, e*); 900 (6) (*k, e*); 928 (1) (*k, e*); 963 (6) (*k, i, e*); 996 ($1/2$) (*k, e*); 1032 (0) (*e*); 1096 (2) (*k, e*); 1195 (4) (*k, e*); 1240 (0) (*e*); 1330 ($1/2$) (*e*); 1383 ($1/2$) (*e*); 1448 (3) (*k, e*); 1469 (1) (*e*); 2864 (4) (*k, e*); 2912 (7) (*g, k, e*); 2943 (6) (*g, k, e*); 2972 (6) (*g, k, e*); 3009 (8) (*g, k, i*); 3072 (3) (*p, o, k*).