

Studien zum Ramaneffekt

LXIV. Cyclopentan- und Cyclobutan-Carbonsäure und Derivate

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 21. 1. 1937)

Wir haben eine längere Versuchsreihe begonnen, über deren erste Ergebnisse wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung¹ kurz berichtet haben. Es handelt sich darum, ein geeignetes Beobachtungsmaterial bereitzustellen zur Beantwortung der Frage, ob und wie sich die „*Ringspannung*“ in den Schwingungsspektren äußert.

Diese Frage wurde angeschnitten in einer Arbeit von KOHLRAUSCH-SEKA²; an einigen günstigen Beispielen wurde dort gezeigt, daß allem Anschein nach parallel mit der Ringspannung eine Veränderung im Kraftfeld der Ringatome vor sich geht: *In der Richtung der Ringverkettung nehmen die Valenzfederkräfte ab, in der Richtung nach außen dagegen zu.* In den behandelten Beispielen war unter andern die Abnahme der C:C-Frequenz eines *ungesättigten* Ringes mit zunehmender Spannung deutlich zu verfolgen. Es ist daher die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Sonderstellung, welche ungesättigte Fünfringe wie Cyclopentadien, Furan, Thiophen, Pyrrol in spektraler Hinsicht einnehmen, auf die Auswirkung der Ringspannung zurückzuführen ist. *Diese* Teilfrage näher zu untersuchen hat in unserem Laboratorium A. W. REITZ³ übernommen. *Unser* Programm ist es, die Erfahrungsgrundlagen bezüglich der noch wenig bearbeiteten hochgespannten Vierer- und Dreier-Ringe möglichst zu erweitern.

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, R. SKRABAL, Wiener Anzeiger, 25. Juni 1936.

² K. W. F. KOHLRAUSCH, R. SEKA, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 729.

³ Vgl. A. W. REITZ, 1. Teil Ramanspektren: Z. phys. Chem. B. **33** (1936) 179; 2. Teil Modellspektren: Im Druck.

Das zu gewinnende Erfahrungsmaterial soll also Aufschlüsse darüber geben, ob und wie die Ringspannung erstens die Ringfrequenzen selbst, zweitens die zur C-H- bzw. C-X-Bindung (X ein Substituent am Ring) gehörigen Frequenzen beeinflusst und ob sie drittens für sonst irgendwelche charakteristische Wirkungen verantwortlich zu machen ist. Die Bereitstellung eines solchen Versuchsmaterials ist nicht ganz einfach. Denn ohne Rücksicht auf die oft erheblichen präparativen Schwierigkeiten müssen systematisch Fälle untersucht werden, die sich, wenn möglich durch nichts anderes als durch die Ringspannung unterscheiden. Überdies muß das Beobachtungsmaterial analysierbar sein; das heißt, die behandelten Moleküle müssen entweder so einfach gebaut sein, daß die halb-quantitative theoretische Behandlung möglich ist (Beispiel Cyclopentan \rightarrow Cyclobutan \rightarrow Cyclopropan), oder es muß so viel geeignetes experimentelles Material vorliegen, daß eine qualitative empirische Analyse durchführbar wird.

Was mit letzterem gemeint ist, sei an der Hand der Figur 1 angedeutet, deren Einzelheiten wir allerdings als ganz vorläufige gewertet wissen möchten; so ist Spektrum Nr. 5 derzeit noch ein Phantasiegebilde, Spektrum 8 zu einem nicht einwandfreiem Präparat gehörig, Spektrum 10 aus den Messungen an zwei verschiedenen Estern der Acrylsäure kombiniert. Figur 1 dient jedoch nur zur Erläuterung des Programmes.

Es sind in Figur 1 fünf Paar Spektren zusammengestellt; jedes Paar bezieht sich einerseits auf den Stammkörper RH (ungerade Zeilen), andererseits auf den zugehörigen Carbonsäureäthylester $R \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (gerade Zeilen). Im Spektrum der Stammkörper sind auch die rechnerisch ermittelten Frequenzen der im Ramaneffekt inaktiven Schwingungsformen durch länggestrichelte Linien eingezeichnet; ω_1 entspricht der jeweils totalsymmetrischen Valenz-(in Ringen der Pulsations-)Schwingung; die ω mit Doppelindex ($\omega_{2,3}$, $\omega_{4,5}$ etc.) gehören zu entarteten Schwingungsformen, die bei Symmetriestörung aufspalten. Ganz unten sind in der Figur jene Linien eingezeichnet, die sich erfahrungsgemäß an nahe denselben Stellen in den Spektren aller Moleküle mit der Carboxalkylgruppe $CO \cdot OC_2H_5$ wiederfinden⁴.

Die Figur gestattet nun folgende vier Programmpunkte zu veranschaulichen:

⁴ Vgl. H. C. CHENG, Z. physik. Chem. B. **24** (1934) 293; oder A. PONGRATZ, R. SEKA, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 439.

1. Das Spektrum des Carbonsäureesters (oder jedes günstig gewählten Derivates) setzt sich im wesentlichen additiv zusammen aus dem Spektrum des Substituenten (hier $\text{CO}\cdot\text{OR}$) und dem Spektrum des „gestörten“ Stammkörpers; die Störung bewirkt kleine Linienverschiebungen der aktiven einfachen Schwingungen, Aktivwerden der inaktiven und Aufspaltung und eventuell Aktivwerden der zweifachen Schwingungen des ungestörten Stammkörpers. (Man beachte z. B., daß nahe von ω_1 in den ungeraden

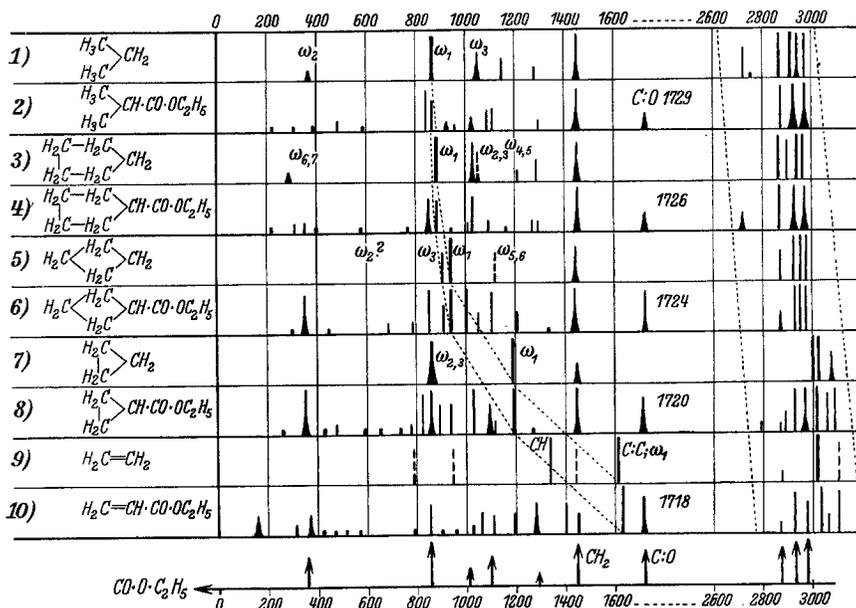


Fig. 1. Spektren von $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (Nr. 2, 4, 6, 8, 10) und von $\text{R}\cdot\text{H}$ (Nr. 1, 3, 5, 7, 9) bei zunehmender Ringspannung in R.

Zeilen sich stets eine starke Linie in den geraden Zeilen befindet; daß speziell beim Vergleich von Nr. 9 und 10 das Aktivwerden inaktiver Schwingungen sichtbar wird, am deutlichsten bei der CH -Valenzfrequenz 3100; daß endlich beim Übergang von 7 nach 8 das Eintreten einer Aufspaltung von $\omega_{2,3}$ mindestens sehr wahrscheinlich ist.)

Hat man somit eine Reihe günstig gewählter Derivate aufgenommen (z. B. eine Anzahl von Carbonsäureestern derselben Stammsubstanz), so kann man, eben wegen dieser Additivität, aus den allen Spektren gemeinsamen, lagenkonstanten Linien das Spektrum der gestörten Stammsubstanz mit einiger Sicherheit ableiten. Dieses außer dem Spektrum der ungestörten Stammsubstanz zu kennen, ist wertvoll; denn es vermittelt unter an-

derem die Kenntnis wenigstens der ungefähren Frequenzhöhe der inaktiven Schwingungen.

2. Man erkennt weiters an der Figur, wie die Frequenz der zur Pulsationsschwingung gehörigen Linie ω_1 in den geraden wie in den ungeraden Zeilen mit der Ringverengung zunimmt. Dieser Gang ist mit dem theoretisch zu erwartenden zu vergleichen und nachzusehen, ob er sich rechnerisch darstellen läßt; wir haben gezeigt^{1, 2}, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr die Frequenzerhöhung merklich geringer ist, als nach der eine Ringspannung nicht in Rechnung stellenden Theorie zu erwarten wäre.

3. Man sieht drittens aus der Figur, wie das durch strichlierte Parallellinien abgegrenzte Gebiet der CH-Valenzfrequenzen ($\Delta\nu=2800-3100\text{ cm}^{-1}$) sich mit zunehmender Ringverengung nach höheren Werten verschiebt; dabei ist zu berücksichtigen, daß in den geraden Zeilen die CH-Frequenzen der Carboxalkylgruppe mit denen des Stammkörpers zur Deckung kommen, so lange keine merkliche Ringspannung vorliegt; nur in Nr. 8 und Nr. 10 liegen sie in verschiedenen Frequenzgebieten.

4. Endlich lassen die in Figur 1 der C:O-Frequenz beige-setzten Zahlen erkennen, daß sich der Wert der C:O-Frequenz umso mehr nach niederen Werten verschiebt, je höher die Ringspannung ist. Hier hat man es mit einer konstitutiven Wirkung von R nach außen zu tun. Diese Depression der C:O-Frequenz ist für den Fall der Konjugation mit einer Doppelbindung schon lange bekannt und an vielen Beispielen bestätigt und gesichert. Figur 1 zeigt nun, daß die Depression graduell abstufbar ist, wenn die Ringspannung oder, wenn man will, der ungesättigte Charakter des Stammkörpers graduell zunimmt.

Von diesen 4 Punkten sind einige noch wenig sicher; systematische Messungen an den Derivaten der cyclischen Stammkörper müßten es aber gestatten in dieser Hinsicht Endgültiges auszusagen.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Raman-spektren von 14 derartigen Substanzen, an denen unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet wurde. Es handelt sich um die Cyclopentan- bzw. Cyclobutancarbonsäuren, um deren Methyl-, Aethyl-, n- und i-Propyl- und tertiär-Butylester, sowie um die Säurechloride. Herstellung der Substanzen, Aufnahmebedingungen und die Zahlenkonstanten für Siedepunkt, Brechungsexponent, Ramanspektrum sind im Anhang zusammengestellt. In den Fi-

Figuren 2 und 3 sind die Spektren in der übersichtlichen graphischen Darstellung wiedergegeben.

Am Fuße jeder der beiden Figuren 2 und 3 ist das den lagenkonstanten Linien entsprechende Spektrum der Radikale

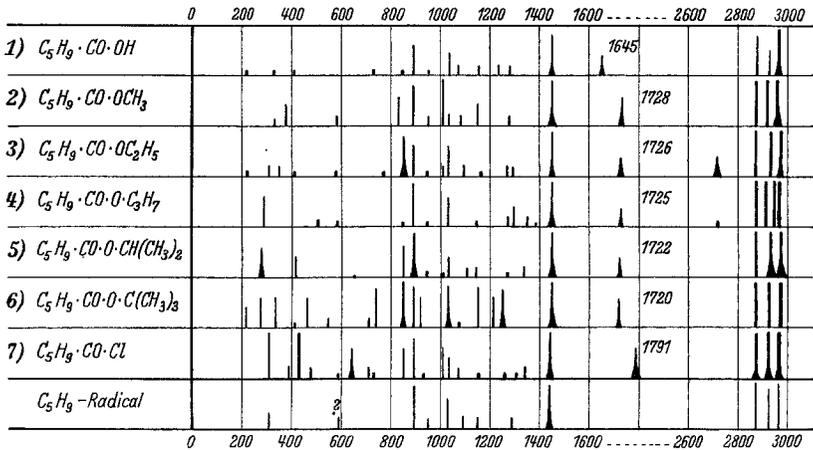


Fig. 2. Cyclopentancarbonsäure und Derivate.

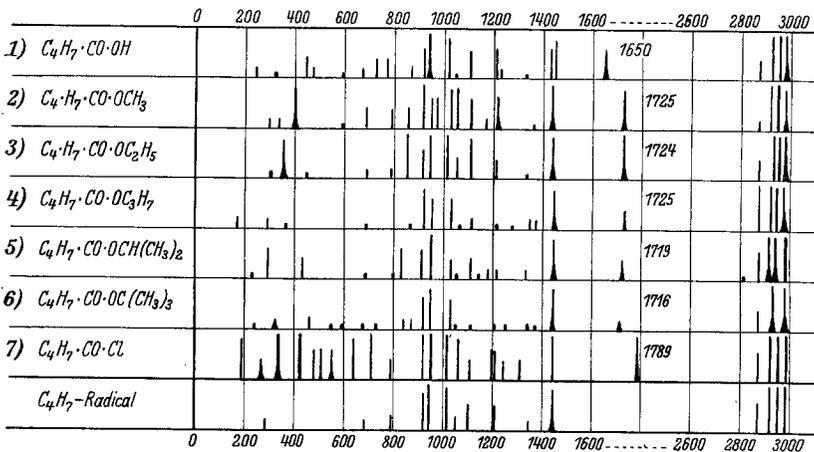


Fig. 3. Cyclobutanecarbonsäure und Derivate.

Cyclopentyl C_5H_9 bzw. Cyclobutyl C_4H_7 angegeben (Punkt 1); für die Lage der CH-Frequenzen sind dabei die Aussagen der Spektren in den Zeilen 1 und 7 maßgebend, da sowohl die Säure als das Säurechlorid *nur* CH-Bindungen der Stammkörper R enthalten. Eine Verwendung dieses Spektrums des gestörten Stamm-

körpers wird erst möglich sein, bis die Ergebnisse für die noch ausstündigen Beobachtungen an den analogen Acrylsäure- und Cyclopropan-carbonsäure-Derivaten vorliegen.

Als schon jetzt verwertbare Ergebnisse dieser Beobachtungen, erwähnen wir die Zahlen für die CH-Frequenzen der gestörten Ringe, sowie die gemessenen CO-Frequenzen.

I. CH-Frequenzen.

	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
In Cyclopentancarbonsäure	2874 (4)	2921 (2)	2964 (8)	
Im Säurechlorid	2874 (10)	2923 (10 <i>b</i>)	2967 (15 <i>sb</i>)	
Mittel für C ₅ H ₉	2874 (7)	2922 (6)	2966 (11 <i>b</i>)	
	<i>a</i>	<i>b'</i>	<i>c'</i>	<i>d'</i>
In Cyclobutancarbonsäure	2867 (2)	2924 (6)	2953 (10)	2981 (7 <i>b</i>)
Im Säurechlorid	2868 (3)	2918 (8)	2951 (12)	2985 (12 <i>b</i>)
Mittel für C ₄ H ₇	2868 (3)	2921 (7)	2952 (11)	2983 (10 <i>b</i>)

Der Intensitätsvergleich (Zahlen in den Klammern) macht die Zusammengehörigkeit von *b* und *b'*, *c* und *c'*, *d* und *d'* zum mindesten sehr wahrscheinlich; dies heißt aber (Punkt 3), daß die CH-Frequenzen in C₄H₇ höher liegen als in C₅H₉. Wir hoffen, daß eine direkte Beobachtung an Cyclobutan selbst möglich sein und der Vergleich mit Messungen an Cyclopentan obiges für die Radikale gültiges Ergebnis bestätigen wird.

II. CO-Frequenzen.

	(1) Säure	(2) Methyl	(3) Aethyl	(4) n-Propyl	(5) i-Propyl	(6) tert. Butyl	Chlorid
R=C ₅ H ₉	1645	1728	1726	1725	1722	1720	1791
R=C ₄ H ₇	1650	1725	1724	1725	1719	1716	1789
Differenz:	~	+3	+2	0	+3	+4	+2

Abgesehen von der Säure, die in bezug auf ihr irreguläres Verhalten stets eine Sonderstellung hat, nehmen die CO-Frequenzen beim Übergang von Cyclopentyl- zum Cyclobutyl-Derivat fast ausnahmslos ab (Punkt 4); im Mittel um 2·3 *cm*⁻¹. Obwohl dies im Hinblick auf die Breite der CO-Linie (im Durchschnitt ± 6 *cm*⁻¹) an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt, halten wir das Ergebnis wegen der qualitativen Gleichartigkeit des Ganges in den Einzelfällen für einigermäßen sicher. Volle Sicherheit wird erreicht sein, wenn die Ergebnisse an den Cyclopropylderivaten eine weitere Abnahme der CO-Frequenz erkennen lassen. Wir hoffen hierüber bald berichten zu können.

Anhang.

1. *Cyclopentancarbonsäure*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OH$. Herstellung: GRIGNARD-Synthese Ber. dtsch. chem. Ges. 41, S. 2627). 0'2 Mole Cyclopentyljodid und 100 cm^3 absoluten Äther werden zuzießen gelassen zu 4'8 g Magnesium; wenn der größte Teil gelöst ist, wird 1 Stunde lang trockenes CO_2 eingeleitet, mit Eiswasser zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird mit verdünnter NaOH ausgezogen, der alkalische Auszug angesäuert und zweimal ausgeäthert, dieser Ätherauszug mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand zweimal im Vakuum über Quecksilber destilliert. Sdp.₁₃ 105—106°, Sdp.₇₆₀ 215—216 (Lit. 215°); n_D ,_{18'2} = 1'4539 (Lit. n_D für 17'7° . . 1'4528; für 18° . . 1'4534, für 20° . . 1'4532). Pl.-Nr. 2079, m. F., Sp. 0'06, t=14; Pl. 2080, m. F., Sp. 0'04, t=32; Pl. 2081, o. F., Sp. 0'04, t=20. Ugd. m. bis st., Sp. m., n=30.

Δv = 218 (0) (e); 336 (00) (e); 413 ($\frac{1}{2}$) (e, e); 738 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 853 ($\frac{1}{2}$) (e[?]); 896 (3) (k, i, e); 948 ($\frac{1}{2}$) (e); 1034 (2) (k, e); 1071 (1) (e); 1154 (1) (e); 1234 (1) (e); 1280 (1) (k, e); 1448 (4b) (k, e); 1645 \pm 5 (2b) (e); 2874 (4) (p, k, e); 2921 (2) (k, e); 2964 (8b) (q, p, k, e).

2. *Cyclopentancarbonsäure-methylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OCH_3$. Herstellung: Dieser und die folgenden Ester Nr. 3, 4, 5, wurden in der üblichen Weise aus der Säure, dem betreffenden Alkohol und HCl-Gas hergestellt und vor der Aufnahme mehrmals destilliert. Methylester Sdp.₇₆₀ 158'1—160'1° (Lit. unbekannt); n_D ,_{18'8} = 1'4367, Pl.-Nr. 2118, m. F., Sp. 0'06, t=18; Pl. 2119, o. F., Sp. 0'04, t=27; im letzteren Falle sehr starker Untergrund. n=38.

Δv = 335 ($\frac{1}{2}$) (e); 381 (2) (k, e, e); 584 (1) (e[?]); 832 (3) (k, e); 893 (4) (k, e); 953 (1) (k, e); 1012 (5) (k, e); 1038 (1) (k, e); 1080 (1) (k, e); 1148 (2) (k, e); 1272 (1) (k, e); 1448 (5) (k, e); 1728 \pm 7 (3b) (e); 2872 (10) (k, e); 2914 (8) (q, o, k, e); 2957 (12 dopp.) (q, k, i, e); 3031 (1) (p, k, i).

3. *Cyclopentancarbonsäure-äthylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Herstellung: Siehe Nr. 2. Sdp.₇₃₃ 172—173°; Sdp.₇₆₀ 173—174° (Lit.: Sdp.₇₅₅ 172—174°), n_D ,_{20'4} = 1'4340. Pl.-Nr. 2108, m. F., Sp. 0'06, t=18; Pl. 2109, o. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. s. bis st.; n=42.

Δv = 221 (0) (e); 312 (1) (e); 349 (1) (e, e); 401 (00) (e[?]); 582 (00) (e[?]); 776 (0) (e[?]); 854 (4b) (k, f, e, c); 893 (3) (k, e); 944 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1010 (2) (k, e); 1028 (5) (k, i, e); 1098 (1) (k, e); 1164 ($\frac{1}{2}$) (k[?]); 1268 (1) (k, e); 1295 (1) (k, e); 1449 (5) (k, e); 1726 \pm 6 (2b) (e); 2719 (2b) (k); 2870 (8) (p, k, i, e); 2930 (12b) (q, k, i, e); 2970 (12b) (q, p, o, k, i, e).

4. *Cyclopentancarbonsäure-n-propylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Herstellung: Siehe Nr. 2. Sdp.₇₆₀ 193'2—194'2° (Lit. unbekannt). n_D ,_{20'1} = 1'4369. Pl.-Nr. 2112, m. F., Sp. 0'06, t=18; Pl. 2113, o. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. s. bis m.; n=36.

Δv = 288 (3) (\pm e); 508 (0) (e); 588 (0) (k[?]); 853 (1) (e[?]); 890 (5) (k, f, e); 952 (0) (k[?]); 1034 (3) (k, e); 1152 (0) (k, e); 1268 (1) (e); 1298 (2) (k, e); 1352 (1) (k, e); 1385 (0) (e); 1448 (6) (k, e); 1725 \pm 8 (2b) (e); 2721 ($\frac{1}{2}$) (k); 2875 (10) (k, i, e); 2913 (12) (q, k, e); 2947 (12) (q, k, e); 2963 (12) (q, p, k, i, e).

5. *Cyclopentancarbonsäure-i-propylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Herstellung: Siehe Nr. 2. Sdp.₇₆₀ 181'6—182'6° (Lit. unbekannt). n_D ,_{18'7} = 1'4321. Pl.-Nr. 2116, m. F., Sp. 0'06, t=18; Pl. 2117, o. F., Sp. 0'04, t=30; Ugd. s. bis m., n=41.

Δv = 277 (3b) (f, \pm e); 421 (2) (e, e); 850 (3) (k, e); 898 (5 dopp.) (k, i, e); 943 (0) (k, e); 1016 ($\frac{1}{2}$) (k[?]); 1034 (2) (k, e); 1106 (1) (k, e); 1144 (1) (k, e); 1278 (0) (k, e); 1339 (1) (k, e); 1447 (7) (k, f, e); 1722 \pm 6'5 (2) (e); 2873 (8) (p, k, i, e); 2933 (15 sb) (q, k, i, e); 2971 (15 sb) (q, p, o, k, i, e).

6. *Cyclopentancarbonsäure-tert.-butylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Herstellung aus dem Säurechlorid Nr. 7 durch Erwärmen mit Tertiär-butylalkohol. Sdp.₇₆₀ 189'4—192'4° (Lit. unbekannt). n_D , 17'1 = 1'4347. Pl.-Nr. 2124, m. F., Sp. 0'06. $t=18$; Pl. 2125, o. F., Sp. 0'04, $t=24$; im letzteren Falle sehr starker Ugd.; $n=48$.

$\Delta v=218$ (2) (*e, e*); 275 (3) (*e*); 339 (3) (*e*); 416 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 464 (3) (*k, \pm e, e*); 544 (1) (*e*); 717 (1) (*e*); 742 (4) (*k, e, c*); 852 (6*b*) (*k, e, c*); 896 (4) (*k, e*); 923 (3) (*k, e*); 1036 (4*b*) (*k, e*); 1076 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1156 (4) (*k, e*); 1217 (3) (*k*); 1250 (4*b*) (*k, e*); 1451 (8*b*) (*k, e*); 1720 \pm 6 (3*b*) (*e*); 2869 (10) (*p, k, i, e*); 2926 (12*b*) (*g, k, i, e*); 2971 (12*b*) (*g, p, o, k, i, e*).

7. *Cyclopentancarbonsäure-chlorid*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot Cl$. Herstellung: 5 g Säure werden mit dem zweifachen Volum PCl_3 durch 10 Minuten erwärmt, nach einer Stunde dekantiert und unter Feuchtigkeitsausschluß zweimal fraktioniert. Sdp.₇₂₃ 159'6—160'6°; Sdp.₇₆₀ 161'4—162'4° (Lit. 160—162°; ohne Druckangabe). Pl.-Nr. 2120, m. F., Sp. 0'06, $t=18$; Pl. 2121, o. F., Sp. 0'06, $t=12$; Ugd. s. bis st., Spektrum s. st.; $n=53$.

$\Delta v=312$ (6*b*) ($\pm e, c, +a$); 387 (1) (*k, \pm e*); 427 (8) (*k, i, \pm e, c*); 477 (1) (*k, e*); 590 (0) (*e, c*); 643 (3) (*k, c*); 715 (1) (*k, e*); 733 (0) (*e?*); 857 (3) (*k, e*); 898 (4) (*k, e*); 932 (0) (*k, e*); 1012 (3) (*k, e*); 1040 (2) (*k, e*); 1076 (1) (*k, e*); 1156 (0) (*k, e*); 1266 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1303 ($\frac{1}{2}$) (*k?*); 1342 (1) (*k, e*); 1446 (6) (*k, e*); 1791 \pm 11'5 (3*b*) (*e*); 2874 (10) (*p, k, i, e*); 2923 (10*b*) (*k, i, e*); 2967 (15*sb*) (*g, p, k, i, e*).

8. *Cyclobutan-carbonsäure*, $C_4H_7 \cdot CO \cdot OH$. Die Darstellung der Cyclobutan-carbonsäure wurde nach der PERKINS'schen Synthese, wie sie von DOX und YODER⁵ modifiziert worden ist, ausgeführt, jedoch mit der Abweichung, daß nicht das breiige Gemisch von Malonester und Natriumalkoholat zu Trimethylenbromid zufließen gelassen wurde, sondern die Lösung von zwei Grammatomen Natrium in absolutem Alkohol zu dem Gemisch von 1 Mol Malonester und 1 Mol Trimethylenbromid. Im übrigen wurde nach den Angaben von PERKIN⁶ verfahren.

Der aus der Cyclobutan-monocarbonsäure hergestellte Äthylester (Siedebereich: 1'0°) zeigte im Ramaneffekt die Anwesenheit von ungesättigter Substanz. Eine acidimetrische Titration der Säure ergab den theoretischen Wert. Es konnte sich also nur um eine Beimengung einer isomeren ungesättigten Säure handeln. Eine solche wäre die Allylessigsäure, die nur um wenige Grade tiefer siedet und deren Bildung nach dem Verlauf der Synthese verständlich ist.

Zur Trennung der beiden Isomeren wurde der Äthylester in trockenem CCl_4 gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit Brom behandelt bis die Bromfarbe längere Zeit bestehen blieb (diese Fähigkeit zur Bromaddition steht in Gegensatz zu den Angaben PERKINS und anderer Autoren). Der Überschuß wurde mit einer Lösung von $NaHSO_3$ entfernt, die CCl_4 -Schicht mit $CaCl_2$ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum mit Kolonne fraktioniert.

Nunmehr zeigte die Ramanaufnahme keine olefinische Doppelbindung und der Ester sowohl als auch die durch Verseifung gewonnene Säure addierte Brom auch nicht spurenweise.

Bei der Darstellung im größeren Maßstabe wurde direkt der bei der Synthese erhaltene, mit Allylmalonester verunreinigte Cyclobutan-dicarbonsäure-ester mit Brom so behandelt wie oben beschrieben. Die Addition betrug 10—20%.

⁵ A. W. DOX und L. YODER, Chem. Zbl. (1921) I, 999.

⁶ W. H. PERKIN, J. chem. Soc. London 51 (1887) 2.

Nach der Destillation im Vakuum, Verseifung und CO_2 -Abspaltung erhielten wir direkt die *reine* Cyclobutancarbonsäure in einer Ausbeute von 20—25% bezogen auf die angewandte Menge Trimethylenbromid.

Die Ester (mit Ausnahme des Tertiär-butylesters) wurden auf die übliche Art, durch Sättigen eines Gemisches der Säure und dem entsprechenden Alkohol mit HCl -Gas dargestellt, das Säurechlorid durch einstündiges Erwärmen der Säure mit PCl_3 , und der Tertiär-butylester durch 10-minuten-langes Erwärmen des Chlorids mit Tertiär-butylalkohol.

Reinigung in der üblichen Weise; vor der Aufnahme wurde mehrmals destilliert.

Sdp.₇₂₀ 194° (Lit. 191°); Sdp.₇₆₀ 196° [Lit. (RICHTER-ANSCHÜTZ) 195°]; $n_{\text{D}, 16.4} = 1.4449$ (Lit. $n_{\text{D}, 16.6} = 1.4439$; Pl.-Nr. 1998, 2018, 2028, alle m. F., Sp. 0'06, $t=14$. Pl. 1999, 2029, o. F., Sp. 0'04, $t=20$. Ugd. m. bis st., Sp. m.; $n=58$).

Im folgenden gibt der Index neben den Erregerlinien an, auf wievielen der 5 Aufnahmen die betreffende Linie gefunden wurde.

$\Delta v = 158$ ($1/2$) (e_3); 242 (1) (e_4); 323 ($1/2$) (e_5); 440 (2) (k_1, f_1, e_5, c_1); 470 (1) (k_1, e_3, c_1); 595 ($1/2$) (e_3, c_1); 672 (1) (k_2, e_4); 724 (2) (k_2, e_5); 768 (2) (k_2, e_4); 786 (0) ($e_1?$); 866 (1) (k_1, e_4); 919 (3) (k_2, e_4); 942 (7b) (k_2, i_1, e_5); 1022 (4) (k_3, e_5); 1044 ($1/2$) (k_2, e_2); 1104 (3) (k_2, i_1, e_5); 1209 (3) (k_2, e_5); 1225 (1) (k_1, e_2); 1337 ($1/2$) (k_2, e_5); 1432 (3) (k_2, e_5); 1450 (4) (k_2, e_5); $1650 \pm 7 1/2$ (3b) (g_2, e_5); 2868 (2) (k_2, e_2); 2926 (6) (g_2, k_2, e_5); 2954 (10) (g_2, k_2, i_1, e_5); 2982 (5b) (g_2, p_2, o_2, k_2, e_4).

9. *Cyclobutancarbonsäure-methylester*, $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$. Darstellung siehe Nr. 8. Sdp.₇₆₀ 135.4° (Lit. Sdp. 136—136.5°); $n_{\text{D}, 17.4} = 1.4273$. Pl.-Nr. 2011, m. F., Sp. 0'06, $t=14$; Pl. 2012, o. F., Sp. 0'06, $t=9$; Ugd. m., Sp. st.; $n=49$.

$\Delta v = 296$ (1) (e); 337 (1) (e); 400 (4b) (k, e, c); 593(0) (e, c); 685 (2) (k, e, c); 792 (2) (k, e); 854 (2) (k, e); 916 (6) (k, e); 944 (3) (k, e); 974 (3) (k, e); 1030 (4) (k, e); 1057 (4) (k, e); 1105 (3) (k, e); 1165 (1) (k, e); 1214 (3b) (k, e); 1361 ($1/2$) (k, e); 1440 (6) (k, e); 1463 (1) ($k?$); $1725 \pm 7 1/2$ (4b) (e); 2868 (1) ($k, e?$); 2921 (6) (q, o, k, e); 2947 (10) (q, k, i, e); 2980 (4b) (q, k, e).

10. *Cyclobutancarbonsäure-äthylester*, $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Darstellung siehe Nr. 8. Sdp.₁₃ 47°; Sdp.₇₆₀ 151.5—152.5° (Lit. Sdp.₇₅₀ 151°); $n_{\text{D}, 17.6} = 1.4270$ (Lit. $n_{\text{D}, 18.5} = 1.4259$). Pl.-Nr. 2009, m. F., Sp. 0'06, $t=14$; Pl. 2010, o. F., Sp. 0'06, $t=9$; Ugd. m., Sp. st.; $n=47$.

$\Delta v = 305$ ($1/2$) (e); 353 (4b) ($\pm e, c$); 449 (0) (e, c); 687 (1) (k, i, e); 787 (1) (k, e); 855 (5) (k, e, c); 916 (3) (k, e); 943 (6) (k, e); 1007 (5) (k, e); 1049 (2) (k, e); 1107 (4) (k, i, e); 1210 (2) (k, e); 1338 (0) (k, e); 1442 (5) (k, f, e); 1724 ± 7 (5b) (e); 2868 (2b) (k, e); 2928 (12) (q, k, i, e); 2954 (10) (k, e); 2974 (12b) (q, p, o, k, i, e).

11. *Cyclobutancarbonsäure-n-propylester*, $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7$. Darstellung siehe Nr. 8. Sdp.₇₆₀ 173.5—174.1° (Lit. unbekannt). $n_{\text{D}, 21.0} = 1.4289$. Pl.-Nr. 2063, m. F., Sp. 0'06, $t=14$; Pl. 2064, o. F., Sp. 0'04, $t=20$; Ugd. m., Sp. m.; $n=43$.

$\Delta v = 165$ (1) ($e?$); 293 (1) ($\pm e$); 366 (00) (e); 688 (0) (k, e); 751 (0) (k, e, c); 865 ($1/2$) (k, e); 918 (4) (k, e); 951 (3) (k, e); 1030 (3) (k, i, e); 1060 ($1/2$) (k, i, e); 1107 (1) (k, i, e); 1207 (0) ($e?$); 1277 (0) ($e?$); 1344 (1) (e); 1375 (1) (k, e); 1444 (4) (k, e); 1725 ± 7 (2b) (e); 2874 (5) (k, e); 2919 (7) (k); 2938 (11b) (q, k, e); 2973 (8b) (q, p, o, k, e).

12. *Cyclobutancarbonsäure-i-propylester*, $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Darstellung siehe Nr. 8. Sdp.₇₆₀ 161.3—162.3° (Lit. unbekannt). $n_{\text{D}, 21.0} = 1.4284$. Pl.-Nr. 2056, m. F., Sp. 0'06, $t=14$; Pl. 2057, o. F., Sp. 0'06, $t=9$; Ugd. s., Sp. st.; $n=47$.

$\Delta\nu=232$ ($1/2$) (e, c); 292 (3) ($\pm e$); 427 (2) ($k, \pm e, c$); 689 (0) ($e?$); 800 (0) (e, c); 831 (3) (k, e, c); 912 (3) (k, e); 948 (6) (k, e); 1025 (2) (k, e); 1050 ($1/2$) (k, e); 1106 (2) (k, e); 1142 ($1/2$) (k, e); 1179 (1) (k, e); 1214 (1) (k, e); 1333 (1) (k, e); 1444 (4b) (k, f, e); 1719 \pm 7 (2b) (e); 2815 ($1/2$) (k); 2872 (3) (k, e); 2917 (8) (g, k); 2939 (12b) (g, k, i, e); 2980 (10) (g, p, o, k, e).

13. *Cyclobutan-carbonsäure-tert.-Butylester*, $C_4H_7 \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Darstellung siehe Nr. 8. Die Substanz ist wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern enthält noch unveresterte Säure. Sdp.₇₆₀ 178°8—180°8^o (Lit. unbekannt). $n_D, 21^{\circ}$ = 1'4333. Pl.-Nr. 2050, m. F., Sp. 0'06, $t=14$; Pl. 2051, o. F., Sp. 0'06, $t=9$; Ugd. s., Sp. m.; etwas unterexponiert. $n=43$.

$\Delta\nu=240$ (0) (e); 321 (1b) (e); 458 (1) (e, c); 552 (00) (e); 595 (0) (e, c); 679 (0) (e); 736 ($1/2$) (k, e, c); 842 (1) (k, e, c); 872 (1) (e); 918 (3) (k, e); 945 (4) (k, e); 1022 (3) (k, e); 1044 ($1/2$) (e); 1102 (1) (k, e); 1202 ($1/2$) (k, e); 1244 ($1/2$) (k, e); 1377 (0) (e); 1445 (4b) (k, e); 1716 (0b) (e); 2867 (2) (k, e); 2927 (7b) (g, p, k, e); 2977 (8b) (g, p, o, k, e).

14. *Cyclobutan-carbonsäure-chlorid*, $C_4H_7 \cdot CO \cdot Cl$. Darstellung siehe Nr. 8. Sdp.₇₆₀ 138°6—139°6^o (Lit. 142—143°, 137—139°). Pl.-Nr. 2033, m. F., Sp. 0'06, $t=14$; Pl. 2034, o. F., Sp. 0'06, $t=9$; Ugd. s., Sp. st.; $n=63$.

$\Delta\nu=188$ (4) ($+k, \pm e, c$); 262 (2b) (e); 336 (8b) ($k, \pm e, c$); 425 (10) ($k, i, f, \pm e, c$); 482 (3) ($k, \pm e, c$); 507 (3) (k, e); 556 (3b) (e, c); 640 (4) (k, e, c); 710 (5) (k, e); 793 (2) (k, e); 918 (5) (k, e); 949 (7) (k, i, f, e); 1015 (5) (k, e); 1060 (4) (k, e); 1102 (2) (k, e); 1193 (3) (k, e); 1208 (3) (k, e); 1243 (2) (k, e); 1313 (2) (e); 1441 (6) (k, e); 1789 \pm 10 (5b) (e); 2868 (3) (k, e); 2918 (8) (g, k, e); 2951 (12) (g, k, i, e); 2985 (12b) (g, k, e).