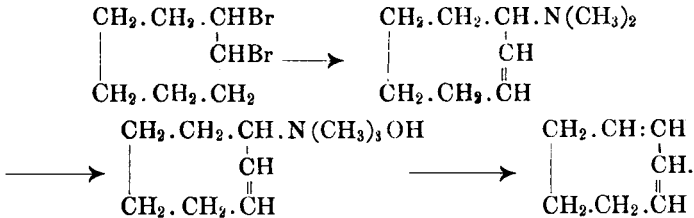


343. Richard Willstätter und Wolfgang von Schmaedel:
Ueber einige Derivate des Cyclobutans.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der
Wissenschaften zu München.]

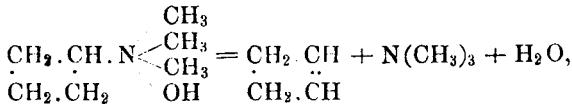
(Eingegangen am 8. Mai 1905.)

In der Reihe des Cycloheptans ist vor kurzem das Problem der systematischen Dehydrogenisation gelöst worden mit der glatten Umwandlung von Cyclohepten in Cycloheptadiën und Cycloheptatriën¹⁾; wesentlich neu war dabei die Methode der Umwandlung von Cycloheptenbromid in das Diën mit Hilfe der Einwirkung von Dimethylamin in indifferenten Lösungen. Die folgenden Formeln mögen diese Phase illustriren:



Es ist noch nicht probirt worden, dieses Verfahren zur Gewinnung von mehrfach ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen in anderen Polymethylenreihen anzuwenden; dieser Versuch bietet aber namentlich bei dem Cyclobutan grosses Interesse, weil er auf die Bildung des theoretisch wichtigen Cyclobutadiëns hinzielt. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche bereiten den Weg zu diesem Ziele vor; die Beschaffung des Ausgangsmaterials in grösserer Menge ist so ungewöhnlich zeitraubend, dass wir es vorziehen, einstweilen unsere Erfahrungen über Derivate des Cyclobutens mitzutheilen, um uns das Recht ungestörten Weiterarbeitens zu sichern.

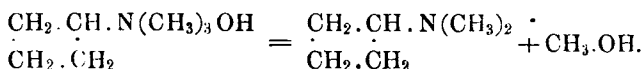
Die Grundlage für die Untersuchung von Abkömmlingen des Cyclobutans bieten W. H. Perkin's elegante Synthesen. Wir gingen vom Aminocyclobutan aus, das Perkin jun.²⁾ durch Einwirkung von Hypobromit auf Cyclobutancarbonsäureamid gewonnen hat; bei der erschöpfenden Methylierung der Base entsteht das Cyclobuten:



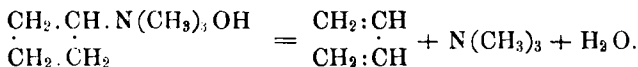
¹⁾ R. Willstätter, Ann. d. Chem. 317, 204 [1901].

²⁾ Journ. chem. Soc. 65, 950 [1894].

während ein Theil des quaternären Hydroxyds die tertiäre Base Dimethylaminocyclobutan zurückbildet:



Nur ein Kohlenwasserstoff dieser Gruppe, und zwar ein gesättigter, ist bisher bekannt, nämlich das Methylcyclobutan (Sdp. 39—42°) von H. G. Colman und W. H. Perkin¹⁾. Wir erhielten den neuen Kohlenwasserstoff bei Zimmertemperatur als Gas, sein Siedepunkt ist auf Grund der Constanten von Cyclopenten und Methylcyclobutan auf 15° zu schätzen. Wir verzichteten darauf, das Cyclobuten zu condensiren, da es eine bei der Untersuchung seines Bromids zu Tage tretende Beimischung von Butadiën enthielt, das sehr wahrscheinlich bei der hohen Temperatur des Zerfalls von Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyd durch Ringöffnung gebildet wird



Obwohl sich im allgemeinen der Tetramethylenring viel beständiger als das Trimethylen gezeigt hat, sind schon zwei Fälle von Aufspaltungen beobachtet worden. 1. Perkin und Colman²⁾ erhielten bei der Destillation von cyclobutancarbonsaurem Calcium Aethylen an Stelle des Tetramethylens. 2. Nach Perkin³⁾ führt Bromwasserstoffsäure Cyclobutanol in ein Gemisch von Bromcyclobutan mit 1.3-Dibrombutan über. Im Folgenden sollen noch zwei weitere Fälle der Sprengung des Kohlenstoffvierringes angeführt werden.

Cyclobuten verbindet sich leicht mit Brom zu einem wenig reactionsfähigen Dibromid (Sdp. 171—174° corr.). Dieses vermag weder Trimethylamin zu addiren, noch mit Dimethylamin bei Temperaturen bis zu 150° zu reagiren; bei höherer Temperatur wird es zwar angegriffen, aber in wenig glatter Weise. Mithin verbält es sich gegen die Amine wesentlich verschieden von Aethylenbromid und von Cycloheptenbromid. Diese Beständigkeit ermöglichte eine vortreffliche Reinigung des Bromids, es lässt sich durch Digeriren mit ätherischer Dimethylaminlösung in der Kälte quantitativ von beigemengtem 1.4-Butadiëndibromid befreien, das sich leicht zu Tetramethyldiaminobuten umsetzt.

Dass Chinolin nicht glatt auf das Cyclobutenbromid einwirken würde, stand zu erwarten; merkwürdiger Weise war aber bei dieser Reaction die Ausbeute an gasförmigem Reactionsproduct überhaupt

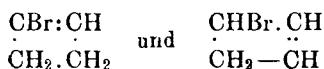
¹⁾ Journ. chem. Soc. 53, 201 [1888].

²⁾ Journ. chem. Soc. 51, 228 [1887].

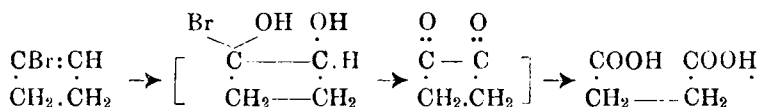
³⁾ Journ. chem. Soc. 65, 961 [1894].

nur eine ganz geringe, und die Hauptmenge des Bromids verband sich mit dem Chinolin zu hochmolekularen rothen Körpern von Farbstoffcharakter. Das Gas erwies sich als Butadiën, das durch Eliminirung der beiden Bromatome und Oeffnung des Ringes entstanden war.

Beim Erhitzen des Dibromids mit pulverförmigem Aetzkali reagirt das Dibromid in zwei Phasen. Bei 100° spaltet es ein Molekül Bromwasserstoff ab und bildet glatt ein Bromcyclobuten vom Sdp. 92.5°, dessen Constitution durch successive Oxydation mit Permanganat zum Glykol und mit Chromsäure zur aliphatischen Dicarbonsäure festgestellt wurde. Von den beiden möglichen Brom-cyclobutenen:

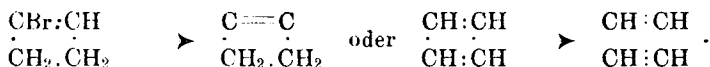


muss die Δ^2 -Verbindung Brombernsteinsäure, das Δ^1 -Bromid aber Bernsteinsäure nach folgenden Formeln liefern:



Wir erhielten reine bromfreie Bernsteinsäure, das Bromid ist also die Δ^1 -Verbindung.

Um beim Erhitzen mit Kali auch das zweite Molekül Bromwasserstoff abzuspalten, muss man die Temperatur über 200° steigern; von den Producten, die dabei entstehen, haben wir bis jetzt nur Acetylen isolirt und zwar in einer Ausbeute von 30 pCt. der möglichen Menge. Seine Bildung ist durch Zerfall entweder eines cyclischen Acetylens oder von Cyclobutadiën zu erklären:



Das Acetylen ist sehr wahrscheinlich nicht das einzige Product dieser Reaction; die Verbindungen, die neben ihm entstehen, wollen wir unter Anwendung grösserer Substanzmengen zu isoliren versuchen.

Cyclobutyl-trimethyl-ammoniumjodid, $(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{CH}_3)_3\text{NJ}$.

Die Methyilirung des Cyclobutylamins bewirkten wir ähnlich wie früher¹⁾ beim Cycloheptylamin, in methylalkoholischer Lösung durch Bearbeiten mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Kali zuerst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur. Dann wurde der Alkohol mit Hilfe von Wasserdampf entfernt und die neutral reagirende Lösung völlig zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstand von Salzen liess

¹⁾ Ann. d. Chem. 317, 220 [1901].

sich das Jodmethylat, allerdings schwierig, mit Hülfe von Aceton oder Chloroform in reinem Zustand extrahiren; viel bequemer ist es, mit warmem, absolutem Alkohol auszuziehen. Das Ammoniumjodid enthält dann wohl etwas Jodkalium, aber, da es viel leichter löslich ist als das Kaliumsalz, kann man es unschwer davon befreien; dies ist für die weitere Verarbeitung nothwendig. Unsere Ausbeute betrug 305 g Jodid aus 160.5 g Aminchlorhydrat, d. i. 85 pCt. der Theorie.

Das Jodmethylat wird durch Umkrystallisiren aus Aceton, worin es beim Sieden leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in feinen, weissen Nadeln erhalten, die sich bei 256—257° zersetzen. Es ist in Wasser und Holzgeist schon in der Kälte leicht, in Aethylalkohol etwas schwerer löslich, in Chloroform auch in der Wärme schwer.

0.2542 g Sbst.: 0.2467 g AgJ.

$C_7H_{16}NJ$. Ber. J 52.63. Gef. J 52.43.

Cyclobutyl-dimethyl-amin, $(C_4H_7)(CH_3)_2N$.

Die Base entsteht bei der Destillation des quaternären Hydroxydes neben Cyclobuten und Trimethylamin. Nach dem Trocknen über Baryumoxyd destillirt sie bei 97—98° (corr.) als farbloses Oel von fischigem Geruch. Sie löst Wasser auf und ist leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in warmem.

0.1545 g Sbst.: 0.4102 g CO_2 , 0.1820 g H_2O .

$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.63, H 13.21.

Gef. » 72.41, » 13.18.

Mit Goldchlorid sowie mit Pikriensäure giebt die Verbindung gut krystallisirende, schwer lösliche Salze; das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich und bildet vierseitige Prismen.

Cyclobuten-dibromid, $C_4H_6Br_2$.

Das Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyd zerfällt bei der Destillation, wenn die wässrige Lösung zu starker Concentration eingengt ist. Zur Absorption des bei Zimmertemperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffes dienten Vorlagen, die mit Chloroform beschickt und gekühlt wurden. Nur gegen Ende der Destillation pflegte heftigere Gasentwicklung einzutreten, sodass Gase den Apparat verliessen, die das Chloroform nicht zurückhielt; Acetylen war nicht nachzuweisen. Zum Schlusse wurde die Chloroformschicht mittels verdünnter Säure von gelöstem Amin befreit und mit Pottasche getrocknet.

Zur Lösung des Kohlenwasserstoffes liessen wir unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei — 5° trocknes, reines Brom, in Chloroform gelöst, durch den Frankensteinschen Rührer eintropfen, bis die Bromfarbe stehen zu bleiben begann; die Addition verlief glatt, ohne Entbindung von Bromwasserstoff.

Beim Eindampfen der Chloroformlösung im Vacuum hinterblieb das unreine Bromid als stechend riechendes Oel in einer Ausbeute¹⁾ von durchschnittlich 30 pCt. der Theorie (83 g einmal destillirtes Bromid aus 312.8 g Jodmethylat).

Ein ausgezeichnetes Verfahren zur Reinigung des Cyclobutenbromides fanden wir in der Behandlung mit ätherischer Dimethylaminlösung. Auf diese Weise lässt sich beigemengtes 1.4-Dibrombuten quantitativ beseitigen, da es mit dem Amin sehr leicht reagirt, während das cyclische Bromid in der Kälte völlig beständig ist und sogar bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° fast ganz unangegriffen bleibt. Wir liessen das Rohproduct mit ca. 25-proc. ätherischer Dimethylaminlösung, deren Einwirkung an dem Ausscheiden von krystallinischem Hydrobromid rasch zu erkennen war, einen Tag lang stehen und isolirten dann durch Verdünnen mit Aether, Durchschütteln mit Salzsäure, Trocknen und Eindunsten der ätherischen Lösung unter vermindertem Druck mit einem Verlust von ca. 10 pCt. das gereinigte Bromid.

0.2933 g Sbst.: 0.2419 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.3043 g Sbst.: 0.5359 g AgBr (nach Carius).

C₄H₆Br₂ Ber. C 22.46, H 2.89, Br 74.74.

Gef. » 22.43, » 2.82, » 74.94.

Das Cyclobutendibromid siedet unzersetzt bei 171—174° (corr.), unter 24 mm Druck ist der Siedepunkt bei 69.5°; es erstarrt bei — 2° zu einer blättrigen Krystallmasse, die bei 1—4° unscharf schmilzt. Das spec. Gewicht wurde mit dem flüssigen Bromid bestimmt: D₄₀⁰ = 1.972. In gereinigtem Zustand ist die Substanz recht beständig, sie entfärbt Permanganat nicht; ihr Geruch ist nur schwach stechend. Wie das Bromid sich träge gegen Dimethylamin verhält, so ist es auch unfähig, Trimethylamin zu addiren; das wasserfreie Amin wirkt erst bei 150—180° ein, indem es Bromwasserstoff abspaltet.

1.4-Butadien-dibromid, CH₂Br . CH : CH . CH₂Br.

Bei der Destillation des rohen Cyclobutenbromides unter vermindertem Druck stieg zum Schluss die Temperatur, und es wurde ein höher siedender Nachlauf abgetrennt, aus dem beim Stehen in der Kälte in flächenreichen Tafeln das zuerst von G. Griner²⁾ erhaltene und von J. Thiele³⁾ genauer untersuchte feste 1.4-Dibromid des Butadiens auskrystallisirte⁴⁾. Auch der Rückstand im Fractionir-

¹⁾ Die Ausbeute stieg bei einigen Portionen bis zu 56 pCt. der Theorie.

²⁾ Compt. rend. 116, 723 [1892] und 117, 553 [1893].

³⁾ Ann. d. Chem. 308, 339 [1899].

⁴⁾ Es besitzt nach Griner den Sdp. 92—93° unter 15 mm Druck.

kolben erstarrte krystallinisch und war damit identisch. Das Bromid war sehr flüchtig, reizte heftig zu Thränen und bewirkte auch auf der Hand starken Reiz; spielend löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, leicht in Gasolin und in Alkohol. Nur im Schmelzpunkt fanden wir eine kleine Abweichung, die auf die begreifliche geringere Reinheit unseres Präparates schliessen lässt. Wir beobachteten 49.5—50.5°, während die Verbindung nach Griner bei 53—54°, nach Thiele bei 53° schmilzt.

0.1276 g Sbst.: 0.1050 g CO₂, 0.0346 g H₂O.

C₄H₆Br₂. Ber. C 22.43, H 2.83.

Gef. » 22.44, » 3.01.

1.4-Tetramethyldiamino-buten-(Δ^2),
(CH₃)₂N . CH₂ . CH : CH . CH₂ . N(CH₃)₂.

Aus dem im rohen Cyclobutenbromid enthaltenen Butadiëndibromid entstand bei der beschriebenen Behandlung mit Dimethylamin eine leicht flüchtige Base von formaldehydartig stechendem und zugleich basischem Geruch, der an Tetramethyldiaminomethan erinnerte. Sie destillierte bei 166—169° (corr.), unter ca. 24—25 mm Druck bei 39—40°; die Analyse der für eine sorgfältige Reinigung nicht ausreichenden Substanz stimmte nur mit leidlicher Annäherung für das dem Dibromid entsprechende Diamin.

0.1711 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.1964 g H₂O. — 0.0702 g Sbst.: 11.8 ccm N (12°, 720 mm).

C₈H₁₈N₂. Ber. C 67.51, H 12.75, N 19.74.

Gef. » 66.89, » 12.76, » 18.89.

Die Base ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem etwas schwerer löslich; sie entfärbt in schwefelsaurer Lösung Permanganat sofort. Ihr Platinat ist schwer löslich und krystallisiert in sechsseitigen Prismen, das Pikrat bildet schwer lösliche Nadeln.

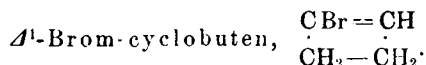
Bildung von Butadien aus Cyclobuten-dibromid.

Chinolin wirkt auf das Bromid beim Erhitzen nur sehr schwierig ein. Erst bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt des Chinolins tritt in ganz geringer Ausbeute gasförmiges Reaktionsproduct auf, während die Hauptmenge der Substanz sich mit dem Chinolin unter Bildung mehrerer fester, hochmolekularer Substanzen verbindet, die tief roth gefärbt sind und Farbstoffcharakter zeigen. Die gebildeten Gase enthielten kein Acetylen. Wir drängten sie mit Hilfe eines Kohlensäurestromes in eine mit Brom beschickte Vorlage, worin glatte Absorption erfolgte. Von Spuren ölicher Verbindung abgesehen, war das einzige Reaktionsproduct das wohlbekannte α -Tetrabromid des

Butadiëns. Wir erhielten es in langen Nadeln, die in kaltem Ligroïn sehr schwer löslich waren, beträchtlich leichter in warmem, und nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 117° zeigten.

0.0961 g Sbst.: 0.1933 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_6Br_4$. Ber. Br 85.54. Gef. Br 85.61.



Wir erhitzen das Cyclobutenbromid mit der doppelten Gewichtsmenge von pulverförmigem Aetzkali unter Rückfluss auf eine Badtemperatur von 100—105°; schon nach wenigen Minuten begannen am Kühler stark lichtbrechende Tropfen sich in rascher Folge zu condensiren und die Bildung eines neuen, niedriger siedenden Bromids anzuzeigen. Nach einer Stunde destillirten wir es ab und erhielten in einer Ausbeute von 87 pCt. der Theorie (5.4 g aus 10 g) die Monobromverbindung, wie die Analyse zeigte, in ziemlich reinem Zustand.

0.2482 g Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0858 g H_2O . — 0.2597 g Sbst.: 0.3703 g AgBr (nach Carius).

C_4H_5Br . Ber. C 36.09, H 3.78, Br 60.13.

Gef. » 35.80, » 3.86, » 60.68.

Sdp. 92.5—93.5° (corr.); $D_{40}^{00} = 1.524$. Klares, schwach stechend riechendes Oel, das in der Kältemischung nicht krystallisirt. Bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit liess es sich unverändert aufbewahren, aber bei Zutritt der Luft erlitt es bald Verbarzung.

Oxydation. 2 g Bromcyclobuten wurden mit viel Alkohol verdünnt und unter Umrühren und Kühlen langsam mit der zweiprocentigen Lösung von 2 g (für 1 Atom O ist berechnet 1.6 g) Kaliumpermanganat und mit der entsprechenden Menge Magnesiumsulfat versetzt, um die Lösung neutral zu halten; das Oxydationsmittel wurde sofort entfärbt. Nach dem Filtriren und Beseitigen des Alkohols durch Eineugen im Vacuum setzten wir, ohne das Zwischenproduct zu isoliren, die Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (3 g CrO_3 mit 4.5 g H_2SO_4) fort. Dabei trat schon in der Kälte starke Bromentwicklung ein; wir entfernten das Brom an der Saugpumpe und reducirten, nachdem die Oxydation in der Hitze zu Ende geführt worden war, überschüssige Chromsäure mit Hilfe von Schwefeldioxyd. Das Reactionsproduct wurde durch Aussalzen mit schwefelsaurem Ammonium und gründliches Extrahiren mit Aether isolirt (0.5 g). Es war bromfrei und stimmte im Schmp. (184—186°) mit Bernsteinsäure überein; die Titration bestätigte die Identität.

0.1045 g Substanz erforderten zur Neutralisation 17.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalalkali. Berechnet für $C_2H_4(COOH)_2$ 17.7 ccm.

Acetylen aus Cyclobuten-dibromid.

Beim Erhitzen von Cyclobuten-dibromid mit gepulvertem Kali auf höhere Temperatur bleibt das zuerst gebildete Monobromid bis zur Badtemperatur 210° fast unverändert. Dann trat lebhaft Gasentwicklung ein und in vorgelegten Absorptionsgefäßen mit Silbernitratlösung rasche Ausfällung von Acetylsilber, während in angeschlossenen Vorlagen mit Bromlösung nur minimale und in einer Vorlage mit Salpeterschwefelsäure gar keine Absorption stattfand. Der Niederschlag von Acetylsilber wurde mit Ammoniak behandelt und getrocknet; er betrug 3.3 g, entsprechend 30 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute an Acetylen.

0.1106 g Sbst.: 0.1320 g AgCl.

C_2Ag_2 . Ber. Ag 89.99. Gef. Ag 89.84.

In der vorgelegten Silbernitratlösung war während der Reaction Schlierenbildung zu bemerken, und die Flüssigkeit zeigte am Schlusse der Operation Kohlenwasserstoffgeruch.

344. K. A. Hofmann: Explosive Quecksilbersalze.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissensch. z. München.]

(Eingegangen am 6. Mai 1905.)

Auf Grund meiner Untersuchungen über quecksilbersubstituirte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindungen nur ausnahmsweise explosiven Charakter tragen. Wohl mag die Ansicht van't Hoff's²⁾ zutreffen, dass in dem von mir entdeckten Mercurbid, $HO.Hg(Hg_2O):C.C:(Hg_2O)Hg.OH$, die Bindung von Kohlenstoff an Schwermetall die explosiven Eigenschaften dieser Verbindung mitbedinge; im allgemeinen aber darf man sagen, dass der Eintritt von Quecksilber in Moleküle, die nicht wie Knallsäure oder Acetylen an sich schon endothermischer Natur sind, den Energiegehalt des Systemes zu wenig beeinflusst, um explosive Zersetzungen zu ermöglichen. Hiermit im Einklang steht auch das Verhalten der schon von Frankland und Buckton untersuchten Quecksilberalkyle und

¹⁾ Diese Berichte 31, 2212 [1898]; 31, 1904 [1898]; 31, 2783 [1898]; 32, 870 [1899]; 33, 1328, 1340 [1900].

²⁾ J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 3. Heft, 107, Braunschweig, Vieweg 1903.