

Lacton in flimmernden, goldgelben Blättchen; sie lösen sich leicht auch in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Aceton oder Eisessig und schmelzen bei 185—186°.

0.1438 g Subst.: 0.4448 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₂. Ber. C 84.54, H 4.73.

Gef. » 84.36, » 4.84.

Dieselbe Verbindung erhielten wir, wenn auch zunächst in sehr viel weniger reiner Form, als wir die Säure aus dem flüssig gebliebenen Anteil des rohen Naphthoyl-propionsäureesters mit Natriumcarbonat neutralisierten und 10 g des Salzgemisches, das beim Eintrocknen der Lösung zurückblieb, einen halben Tag lang mit 4.5 g Benzaldehyd und 10 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad digerierten. Irgendwelche Anzeichen für die Anwesenheit von β²-Naphthoyl-propionsäure im Ausgangsmaterial konnten wir daneben nicht entdecken.

239. Al. Faworsky und W. Batalin: Über das Vinyl-trimethylen und Äthyliden-trimethylen von Gustavson.

[Chemisches Laboratorium der Universität St. Petersburg.]

(Eingegangen am 1. Mai 1914.)

In den vielen Arbeiten, welche der Untersuchung des von G. Gustavson¹⁾ durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine alkoholisch-wäßrige Lösung des Pentaerythrit-tetrabromids dargestellten Kohlenwasserstoffs gewidmet sind, findet man zwei besonders wertvolle Beobachtungen von N. J. Demjanoff. Letzterer fand²⁾, daß das kristallinische Nitrosit, welches durch Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf das »Vinyl-trimethylen« Gustavsons entsteht, bei der Reduktion sich in ein Keton verwandelt, dessen Semicarbazon mit dem Schmp. 200—201° dem Cyclobutanon entspricht. Außerdem ist von Demjanoff³⁾ dasselbe Cyclobutanon bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit 1-prozentiger Permanganat-Lösung beobachtet worden.

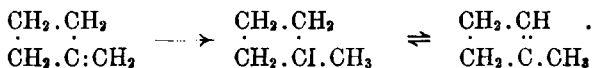
Diese beiden Beobachtungen geben Veranlassung zur Folgerung, daß der Kohlenwasserstoff Gustavsons ein Derivat des Tetramethylens und nicht des Trimethylens darstelle.

¹⁾ C. r. 123, 242 [1896]; J. pr. [2] 54, 97 [1896].

²⁾ B. 41, 915 [1908]; Ж. 37, 619 [1905].

³⁾ Ж. 43, 507 [1911].

Der Umstand, daß Gustavson¹⁾ und Demjanoff²⁾ ein und denselben tertiären Alkohol aus »Vinyl-trimethylen« wie auch aus »Äthyliden-trimethylen« (letzteres wird nach Gustavson³⁾ aus Vinyl-trimethylen durch Addition von Jodwasserstoff und darauf folgende Abspaltung durch alkoholische Lauge dargestellt) erzielt haben, berechtigte im Zusammenhange mit dem Vorigen zur Annahme, daß das »Vinyl-trimethylen« Methylen-cyclobutan und das »Äthyliden-trimethylen« Methyl-cyclobuten vorstelle:



Falls die erwähnten Annahmen sich als richtig erwiesen, so müßte bei der Oxydation des »Äthyliden-trimethylens« mit einer neutralen Permanganat-Lösung Lävulinsäure entstehen, was sich in der Tat auch bestätigt hat.

Zur Darstellung des »Äthyliden-trimethylens« wurde das Jodür mit alkoholisch-wäßriger Lauge (auf 10 Gew.-Tle. Jodür, 10 Gew.-Tle. Kalilauge, 7 Gew.-Tle. Wasser und 5 Gew.-Tle. Alkohol) auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflußkühler erwärmt. Der rein ausgeschiedene Kohlenwasserstoff siedete bei 37—38° (750 mm). Unter diesen Bedingungen erreicht die Ausbeute bis 69% gegen die von Gustavson⁴⁾ angegebenen 52%. Es entsteht nur eine geringe Menge gemischten Äthers.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes wurde mit einer drei-prozentigen Permanganat-Lösung angestellt, wobei 2 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff gerechnet wurden.

Das Oxydationsmittel wurde tropfenweise unter sorgfältigem Umschütteln hinzugefügt; die Entfärbung trat fast momentan ein.

Aus 10 g des in dieser Weise oxydierten Kohlenwasserstoffes wurden durch Destillation mit Wasserdampf 0.8 g zurückerhalten; andere neutrale Produkte sind nicht aufgefunden worden. Die vom Manganperoxyd abfiltrierte, wäßrige Lösung der Oxydationsprodukte wurde mit Kohlensäureanhydrid gesättigt und bis zur Trockne eingedampft; die trocknen Salze wurden in Wasser gelöst und mit schwacher Schwefelsäure gespalten. Der ätherische Auszug der Säuren wurde mit Glaubersalz getrocknet, der Äther abgedampft und die Säuren einer Destillation bei 10 mm Druck unterworfen.

I. 30—40° 3 g; II. 136—143° 4.7 g; III. Rückstand.

¹⁾ J. pr. [2] 54, 107 [1896].

²⁾ Ж. 43, 509 [1911]; 45, 176 [1913].

³⁾ J. pr. [2] 54, 104 [1896].

⁴⁾ J. pr. [2] 54, 105 [1896].

Aus der Fraktion II wurden nach 4-maliger Destillation bei 15 mm Druck 3 neue Fraktionen erhalten:

I. 147—148.5° 1.5 g; II. 148.5—149° 0.9 g; III. 149—150° 0.2 g.

Alle 3 Fraktionen entsprechen dem Siedepunkt nach der Lävulinsäure, welcher Michael¹⁾ den Sdp. 148—149° bei 15 mm Druck zuerteilt.

Die dem Siedepunkt nach der Lävulinsäure am nächsten stehende Fraktion schmolz bei 30—31° [Konrad²⁾ gibt den Schmp. 31°, Freiherr, von Grote und Tollens³⁾ 32.5—33°].

Aus der ersten Fraktion wurde das Silbersalz hergestellt, dessen Analyse Folgendes ergab:

0.0848 g Sbst.: 0.04135 g Ag. — 0.1082 g Sbst.: 0.0522 g Ag. — 0.1393 g Sbst.: 0.0692 g Ag, 0.1369 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

C₅H₇O₃Ag. Ber. Ag 48.39, C 26.90, H 3.16.
Gef. » 48.76, 48.24, 49.68, » 26.80, » 3.25.

Die Elementaranalyse der II. Fraktion ergab:

0.1651 g Sbst.: 0.3135 g CO₂, 0.1033 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 0.3107 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₅H₈O₃. Ber. C 51.69, H 6.94.
Gef. » 51.79, 51.57, » 6.95, 6.96.

Aus der III. Fraktion wurde nach den Angaben E. Fischers⁴⁾ das Phenylhydrazon dargestellt, welches nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 110° schmolz (E. Fischer gibt für das Hydrazon der Lävulinsäure den Schmp. 108° an).

0.3254 g Sbst.: 38.00 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₁H₁₄N₂O₂. Ber. N 13.59. Gef. N 13.42.

Aus allem folgt, daß bei der Oxydation des »Äthyliden-trimethylens« Gustavsons wirklich Lävulinsäure gebildet wird, und daß man genötigt ist, ihm die Struktur des Methyl-cyclobutens zuzuschreiben:



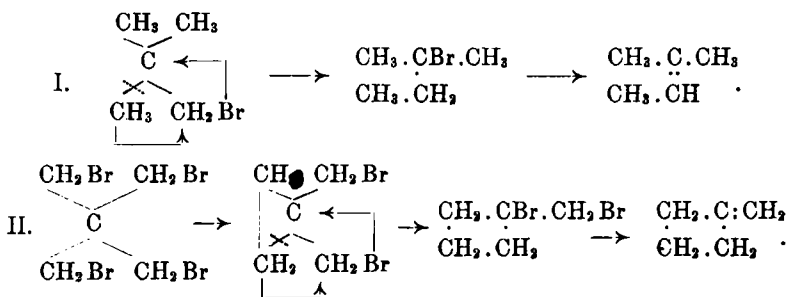
Hieraus folgt weiter, daß das »Vinyl-trimethylen« Gustavsons Methylen-cyclobutan vorstellt.

Der Mechanismus der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs unter den Bedingungen der Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholisch-wäßrige Lösung von Pentaerythrit-tetrabromid ist analog demjenigen

¹⁾ J. pr. [2] 44, 114 [1891]. ²⁾ A. 188, 222 [1887].

³⁾ B. 10, 1441 [1877]. ⁴⁾ A. 236, 146 [1886].

der Bildung des Trimethyl-äthylens¹⁾ bei Einwirkung von Lauge auf das Tertiärbutyl-carbinol-bromhydrin:



Spirocyclane entstehen hier nicht, ebenso wie im ersten Falle kein Dimethyl-trimethylen entsteht, welches letzteres bekannt ist und genügend stabil zu sein scheint.

240. Gerhard Grüttner:

Quecksilber-Derivate des Cyclohexans.

[Aus dem anorgan. Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 11. Mai 1914.)

Über Quecksilber-Derivate des Cyclohexans findet sich in der Literatur nur eine einzige Notiz:

Kurssanow²⁾ erhielt aus Cyclohexyl-jodid und Natriumamalgam Cyclohexyl-quecksilberjodid. Da im allgemeinen aus einfachen Halogenkohlenwasserstoffen mit Natriumamalgam nur halogenfreie Quecksilberverbindungen entstehen, veranlaßte mich der auffällige Reaktionsverlauf zu einer genauen Untersuchung dieser Verbindungen.

Zur Darstellung der Cyclohexyl-quecksilberhalogenide verwandte ich die Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumhalogenid auf einen Überschuß von Quecksilberhalogenid, deren stets vollkommen einheitlicher Verlauf ein reines Reaktionsprodukt in guter Ausbeute gewährleistet.

So erhielt ich Cyclohexyl-quecksilber-chlorid- und -bromid, aus diesem durch Umsetzung mit alkoholischem Jodkalium das Jodid, das in allen Eigenschaften mit der Verbindung Kurssanows übereinstimmte.

¹⁾ A. ch. [6] 29, 362 [1893].

²⁾ Ж. 31, 535; C. 1899, II, 477.