

Oximgruppe der Chinonoximsäure zur Chinoncarbonsäure zu gelangen. Die Chinonoximsäure hoffen wir noch auf einem zweiten Wege zu gewinnen, indem wir von der 5-Nitrosalicylsäure ausgehen und diese über die Hydroxylaminosäure in die 5-Nitrososäure verwandeln, die mit der Chinonoximsäure identisch sein muß.

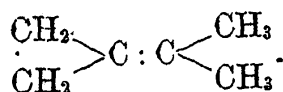
681. N. Zelinsky: Sprengung des Trimethylenringes bei der katalytischen Reduktion.

[Aus dem Laboratorium für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

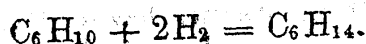
Mit Rücksicht auf die im letzten Heft dieser Berichte befindliche Arbeit von R. Willstätter und J. Bruce über Reduktion des Trimethylens halte ich es für notwendig, die von mir vor einiger Zeit erhaltenen Resultate mitzuteilen, welche eine ähnliche Frage betreffen und mit meinen früheren Arbeiten¹⁾ auf diesem Gebiete eng verbunden sind. Um das Verhalten des Trimethylenringes in ungesättigten Derivaten des Cyclopropanes bei ihrer Reduktion nach der Methode von Sabatier und Senderens mittels Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu prüfen, ging ich vom Dimethylmethylen-cyclopropan aus, welches ich in Gemeinschaft mit A. Newjadomsky²⁾ durch Abspalten der Elemente des Wassers mittels wäßriger Oxalsäurelösung aus dem einige Jahre vorher von mir synthetisierten Dimethyleyclopropylcarbinol³⁾ erhalten habe.

Diesem Kohlenwasserstoff ist als wahrscheinlichste die folgende Formel zu erteilen:



Dimethylmethylen-cyclopropan siedet bei 69—69,5° (718 mm) oder 71—71,5° (korr.) und seine Refraktion ist $n_{17} = 1.4264^3$.

Schon nach dem einmaligen Durchleiten der Kohlenwasserstoffdämpfe mit Wasserstoff über Nickel bei einer um 160° liegenden Temperatur wurde ein Produkt einer weitgehenden Hydrogenisation erhalten:



¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 36, 768 [1904].

²⁾ Diese Berichte 34, 2884, 3889 [1901].

³⁾ Vergl. die Angaben über denselben Kohlenwasserstoff von Alexejeff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 420 [1905].

Der Trimethylenring ist also gesprengt und Dimethylmethylen-cyclopropan in eines der Hexane verwandelt worden. Der Siedepunkt des auf solche Weise entstandenen Kohlenwasserstoffes liegt bei 59—59.5° (732 mm) oder 60.5—61° (korr.).

0.1016 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.1462 g H₂O.

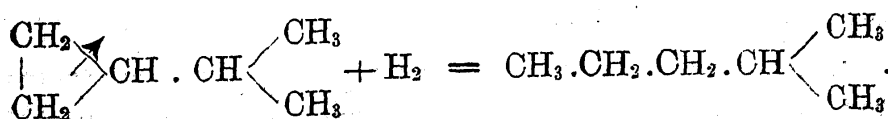
C₆H₁₄. Ber. C 83.61, H 16.39.

Gef. » 83.27, » 16.10.

Die Reinheit des Präparats wurde noch durch die Molekularrefraktion kontrolliert.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{17} = 0.6583 \\ n_{17} = 1.3723 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 29.65. \\ \text{Theorie für C}_6\text{H}_{14} = 29.72. \end{array}$$

Bei vollständiger Reduktion des Dimethylmethylen-cyclopropan konnte Diisopropyl oder Äthylisobutyl, je nach der Stelle der Ringsprengung, entstehen. Die Siedetemperatur dieses Kohlenwasserstoffes stimmt fast vollkommen mit der Siedetemperatur des 2-Methyl-pentans (Äthyl-isobutyls) überein, was auf die Sprengung des Ringes zwischen dem sekundären und dem tertiären Kohlenstoffatom hindeutet:



682. N. Zelinsky und J. Gutt:

Zur Frage über die Konstitution des Cyclobutens
von R. Willstätter und J. Bruce.

[Aus dem Laboratorium für Organ. u. Analyt. Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Da die Cyclobutanreihe gegenwärtig noch ziemlich mangelhaft repräsentiert ist, bestreben wir uns, den Stammkohlenwasserstoff dieser Reihe darzustellen. Wir gedachten dabei, das Zersetzen des Magnesium-cyclobutylchlorides vermittelt Wassers zu benutzen, um auf solche Weise alle anderen Reduktionsverfahren zu vermeiden. Die Synthese dieses höchst interessanten Kohlenwasserstoffes ist nun inzwischen auf anderem Wege durch die im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 3979) erschienene vorzügliche Arbeit von R. Willstätter und J. Bruce ausgeführt worden. Wir teilen hier einige Ergebnisse und Zahlen mit, die wir bei der Bereitung des Ausgangsmaterials erhalten haben, und die vielleicht nicht ohne Wert sein könnten.