

I. Tri-, tetra-, penta- und heptacarboeyclische Verbindungen.

Hauptsächlich werden in diesem Kapitel die Cycloparaffine der genannten Kohlenstoffatomzahl und ihre Abkömmlinge abgehandelt, die sich von den mit ihnen isomeren Olefinen und deren Abkömmlingen unterscheiden durch die weit geringere meist gänzlich fehlende Fähigkeit, Halogene und Halogenwasserstoffsäuren zu addiren und durch ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung (B. 23, 704).

A. Trimethylengruppe.

Trimethylen [*Cyclopropan*] $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ ist ein leicht verdichtbares Gas. Es entsteht aus Trimethylenbromid (I, 102, 134) mit Natrium (Freund 1882), oder mit Alkohol und Zinkstaub (B. 20, R. 706). Es verbindet sich noch mit Brom und mit Jodwasserstoff, aber schwieriger als Propylen $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$. Durch MnO_4K -Lösung wird Trimethylen nicht oxydirt (B. 21, 1282). Methyltrimethylen, Sdep. 4^0 (B. 28, 22). Monochlortrimethylen, Sdep. 43^0 (B. 24, R. 637). Dichlortrimethylen, Sdep. 74^0 (B. 25, 1954).

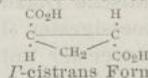
Acetyltrimethylen $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{COCH}_3$, Sdep. 113^0 , s. Acetyltrimethylencarbonsäure (S. 7).

Trimethylencarbonsäuren (A. 284, 197) entstehen nach den allgemeinen Methoden der Ringbildung 4), 5) und nach der nur zu Trimethylenabkömmlingen führenden Methode 7) (S. 5). Aus denjenigen Trimethylenpolycarbonsäuren, welche 2 Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, entstehen durch CO_2 -Abspaltung die Carboxyl-ärmeren Carbonsäuren. Merkwürdige Isomerieerscheinungen führt man auf die Stellung der Carboxyle auf derselben oder verschiedenen Seiten der Trimethylenringebene zurück, ähnlich wie die Isomerie der Trithioaldehyde (I, 200).

Trimethylencarbonsäure $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 18^0 , Sdep. 183^0 , isomer mit Crotonsäure, entsteht neben Butyrolacton (I, 340) durch Erhitzen aus

Trimethylen-1,1-dicarbonsäure (*Vinaconsre*) $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 140^0 (s. Methode 4) S. 4). Uebergang in Butyrolactoncarbonsäure (I, 473). Mit BrH geht sie in Bromäthylmalonsäure $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ über, sie addirt auch Brom (B. 18, 3314), aber durch NO_3H , MnO_4K , wie durch nascenten Wasserstoff wird sie nicht verändert (B. 23, 704; 28, 8).

Trimethylen-1,2-dicarbonsäure ist in 2 isomeren Modificationen bekannt, die man als cis- und cistrans-Form (I, 200) unterscheidet (A. 245, 128):



cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp. 139^0 , Anhydrid Schmp. 59^0 , entsteht aus Trimethyl-1,2-tri- und 1,2-tetracarbonsäure durch Erhitzen. **cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure**, Schmp. 175^0 . Ihr Methyl ester, Sdep. etwa 210^0 , entsteht aus Acryldiazoessigester nach Bildungsweise 7) S. 5 neben Glutaconsäureester und aus Fumarsäureester mit Diazomethan (B. 27, 1888).

Trimethylen-1,2-tricarbonsäure $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$; schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Ihr Aethylester, Sdep. 276° , entsteht aus $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4 (B. 17, 1187) und aus α -Bromacrylsäureester (B. 20, R. 140, 258).

Sym. Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure $\text{CO}_2\text{HC} \begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$, cis-Form Schmp. $150-153^\circ$, cistrans-Form Schmp. 220° . Anhydrid, Schmp. 187° , Sdep. 265° . Die cis-Säure entsteht aus der 1,2,3-Tetracarbonsäure (B. 17, 1652), die cistrans-Säure aus Fumarsäure diazoessigester (B. 23, 2583). Alkyltrimethylen-tricarbonsäuren s. B. 27, 868.

Trimethylen-1,2-tetracarbonsäure $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$ geht bei 200° in das Anhydrid der cis-1,2-Dicarbonsäure über. Ihr Aethylester, Schmp. 43° , Sdep. 187° (12 mm), entsteht nach Bildungsweise 5) S. 5 (B. 23, R. 241).

Trimethylen-1,2,3-tetracarbonsäure $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C} \begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$ geht bei $95-100^\circ$ in cis-1,2,3-Tricarbonsäure über. Ihr Aethylester, Sdep. 246° , entsteht aus Dibrombernsteinsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4. cis-1,2-trans-1,3-Säure zersetzt sich bei $196-198^\circ$.

Trimethylen-ketoncarbonsäuren. Von dem nicht bekannten Keton oder Oxotrimethylen $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ leitet sich vielleicht die Tetrinsäure $\text{CO}_2\text{H} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ (I, 373) ab.

Acetyltrimethylen-carbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix}$ zerfällt bei 200° in CO_2 und Acetyltrimethylen (S. 6). Der Aethylester, Sdep. 195° , entsteht aus Aethylenbromid und Natriumacetessigester (B. 17, 1440) neben Diacetyl-adipinsäureester (I, 509).

Methyleyclopropendicarbonsäure $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix}$, Schmp. 200° , s. B. 26, 750.

B. Tetramethylengruppe.

Zur Gewinnung der Tetramethylenverbindungen fanden die Ringschlussmethoden 1), 4) und 5) Verwendung.

Methyltetramethylen $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, Sdep. $39-42^\circ$, nach Methode 1) S. 4.

Tetramethylen-methylamin $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, Sdep. 83° , aus dem Nitril der Tetramethylen-carbonsäure (s. u.) durch Reduction.

Tetramethylen-methylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, Sdep. 144° , aus dem entsprechenden Keton.

Tetramethylen-diaethylglycol $[\text{C}_4\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5]_2$, Schmp. 95° , aus dem Tetramethylen-aethylketon durch Reduction.

Tetramethylen-methyl- und -aethylketon, Sdep. 135° und 145° , aus dem Carbonsäurechlorid mit Zinkalkylen (B. 25, R. 371). Ditetramethylenketon $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{CO}$, Sdep. 205° , aus dem Kalksalz der Carbonsäure.

Tetramethylen-carbonsäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 194° , riecht fettsäureähnlich und entsteht aus der 1-Dicarbonsäure. Aethylester Sdep. 160° ; Chlorid Sdep. 142° ; Anhydrid Sdep. 160° ; Amid Schmp. 130° ; Nitril Sdep. 150° (B. 21, 2692).

Tetramethylen-1-dicarbonsäure schmilzt bei 155° , wobei sie in die Monocarbonsäure übergeht. Ihr Aethylester, Sdep. 224° , entsteht nach Methode 4) S. 4.