

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.

cis-Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp. 137⁰, entsteht aus der Tetracarbonsäure. Anhydrid Schmp. 77⁰, Sdep. 271⁰ (B. 26, 2243). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190⁰ entsteht die trans-Säure vom Schmp. 131⁰ (B. 27, R. 734).

Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure s. A. 256, 198.

Diacetyltetramethyleadicarbonsäureester entsteht nach Methode 5) S. 5 (B. 19, 2048).

Tetramethylen-1,2-tetracarbonsäure schmilzt bei 145–150⁰, wobei sie in die cis-1,2-Dicarbonsäure übergeht. Ihr Ester entsteht nach Methode 5) S. 5.

C. Pentacarboocyclische Verbindungen.

Die Zahl der bekannten pentacarboocyclischen Verbindungen ist weit grösser als die der tri- und tetracarboocyclischen Verbindungen, sie leiten sich theils vom Cyclopentan oder Pentamethylen, theils vom Cyclopenten ab. Cyclopentan und Abkömmlinge desselben hat man nicht nur nach den ringsynthetischen Methoden 1), 3), 4), 5) und 6) S. 4 u. 5 erhalten, sondern auch aus hexacarboocyclischen Ringorthodiketonen durch intramolekulare Atomverschiebung, wie Benzilsäure aus Benzil (I, 46), s. u. Chlordiketopentamethylen. Wir werden der letzteren Reaction bei dem Abbau aromatischer Substanzen (S. 28, 29) wieder begegnen. Ferner sind aus dem Hexaoxybenzol merkwürdige Pentamethylenabkömmlinge erhalten worden: die Krokonsäure und die Leukonsäure, die später bei dem Hexaoxybenzol abgehandelt werden.

Der Campher, der sich leicht in aromatische Substanzen umwandeln lässt und wahrscheinlich als Abkömmling des noch un-

bekanntem Kohlenwasserstoffs $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ zu betrachten ist, liefert

bei verschiedenen Reactionen Pentamethylenderivate, z. B. das Campherphoron und die Camphersäure. Der Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte werden erst im Anschluss an die Terpene bei den hydroaromatischen Verbindungen nach den Benzolderivaten abgehandelt.

1. Kohlenwasserstoffe. Pentamethylen, *R-Penten*, [*Cyclo-Pentan*] $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$, Sdep. 50⁰, aus Pentamethylenjodür durch Reduction. Methylpentamethylen, Sdep. 70⁰, aus 1,5-Dibrom-n-hexan. [1,2-Methylethylcyclopentan], Sdep. 124⁰.

[Cyclopenten] $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$, Sdep. 45⁰, aus Pentamethylenjodür mit Kali (A. 275, 331), [Perchlorcyclopenten] C₅Cl₈, Schmp. 41⁰, Sdep. 283⁰, aus [Perchlor-ketocyclopentenon] mit PCl₅ (B. 23, 2214). [Methylcyclopenten] $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$, Sdep. 70⁰, aus [3-Methylcyclopentanol] mit ZnCl₂ (B. 26, 775), liefert bei der Oxydation α-Methylglutarsäure (I, 444).