

niedriger als reine Hexahydrobenzoesäure. Die Angaben schwanken zwischen 28° nach O. Aschan<sup>1)</sup> und 30,5—31° nach H. Bucherer<sup>2)</sup>. Das Präparat war analysenrein.

0.1798 g Sbst.: 0.4338 g CO<sub>2</sub>, 0.1477 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.60, H 9.44.

Gef. » 65.80, » 9.19.

### 256. Richard Willstätter und Tokuhei Kametaka: Zur Kenntnis des Cyclooctans und Cycloheptans<sup>3)</sup>.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Bei der Darstellung von Cyclobutan aus Cyclobuten ist beobachtet worden<sup>4)</sup>, daß der gesättigte Kohlenwasserstoff nach der Methode von Sabatier und Senderens bei 180—200° weiter zu Butan reduziert wird. Noch viel leichter erfolgt die Ringöffnung beim Trimethylen<sup>5)</sup>; es wird unter den nämlichen Bedingungen schon bei 80—120° zu Propan reduziert.

Die Spannung ist also in den Ringen aus drei und vier Atomen Kohlenstoff größer als im Cyclohexan, das nach P. Sabatier und J. B. Senderens<sup>6)</sup> beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel kein Hexan gibt, sondern sich bei 270—280° unter Bildung von Methan und Benzol zersetzt. Wir haben nun vergleichsweise das Verhalten von Cycloheptan und Cyclooctan gegen Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel untersucht: sie werden nicht reduziert, sondern isomerisiert.

Cycloheptan hat W. Markownikoff<sup>7)</sup> aus Suberon dargestellt, nämlich als Hauptprodukt der Einwirkung von Zinkstaub und Weingeist auf Suberylbromid. Wir gingen zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs vom Tropan aus, das bei der erschöpfenden Methylierung Cycloheptadien (Hydrotropiliden) liefert<sup>8)</sup>; dieses wird nach der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **271**, 262 [1892]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 1230 [1894].

<sup>3)</sup> Dritte Mitteilung zur Kenntnis der Cyclooctanreihe; die früheren Mitteilungen: diese Berichte **38**, 1975 [1905] und **40**, 957 [1907].

<sup>4)</sup> R. Willstätter und J. Bruce, diese Berichte **40**, 3979 [1907].

<sup>5)</sup> Dieselben, diese Berichte **40**, 4456 [1907].

<sup>6)</sup> Ann. chim. phys. [8] **4**, 363 und 457 [1905].

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. **327**, 59 [1903].

<sup>8)</sup> R. Willstätter, diese Berichte **30**, 721 [1897] und Ann. d. Chem. **317**, 232 [1901].

Methode von Sabatier und Senderens bei 180° glatt in Cycloheptan verwandelt.

So dargestellt, ist es vollkommen rein und zum Unterschied vom Kohlenwasserstoff Markownikoffs krystallisierbar; wir bestimmten die noch unbekannte Brechungskonstante und fanden die Molekularrefraktion in genauer Übereinstimmung mit der berechneten. Somit bestätigen jetzt die ohne Lücke bekannten Refraktionskonstanten<sup>1)</sup> vom Cyclobutan bis zum Cyclooctan den Satz von J. W. Brühl<sup>2)</sup>, daß die Ringschließung keinen Einfluß auf die Molekularrefraktion ausübt. Allein der von N. Zelinsky<sup>3)</sup> als Cyclononan angesprochene Kohlenwasserstoff macht eine Ausnahme, wie er auch mit seiner viel zu niedrigen Dichte ganz aus der Reihe der Cycloparaffine heraustritt<sup>4)</sup>.

Wenn man Cycloheptan mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 200° und 250° über Nickel leitet, gibt es niemals Heptan. Bei 210° wird es nur spurenweise verändert, bei 235° wird es langsam umgewandelt. Nach Siedepunkt und Dichte, die stark erniedrigt werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß dabei hauptsächlich Hexahydrotoluol gebildet wird. Daß aus Verbindungen mit dem Ring von sieben Kohlenstoffatomen Benzolderivate entstehen, ist bekanntlich öfters beobachtet worden; so hat W. Markownikoff<sup>5)</sup> beim Erhitzen von Suberylalkohol mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 235° schon Hexahydrotoluol erhalten. Diese Ringverwandlung entspricht auch der Bildung von Methylocyclopentan aus Benzol und aus Jodcyclohexan beim Erhitzen mit Jodwasserstoff.

Cyclooctan wird noch merklich leichter verwandelt. Es ändert auch nicht seine prozentische Zusammensetzung, aber es verliert schon bei 205—210° sein Krystallisationsvermögen; Siedepunkt und Dichte sinken zugleich beträchtlich. Auch hier tritt also Kohlenstoff aus dem Ringsystem aus. Die physikalischen Konstanten deuten darauf hin, daß hauptsächlich Dimethyl-cyclohexan entsteht; diesem sind vielleicht alkylierte Cyclopentane beigemischt, das spezifische Gewicht wird nämlich noch etwas tiefer als das der drei Hexahydroxylole.

<sup>1)</sup> Siehe die Tabelle, diese Berichte **40**, 3982 [1907].

<sup>2)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **1**, 307 [1887]; **7**, 18 [1891]; Journ. für prakt. Chem. [2] **49**, 201 [1894]; diese Berichte **25**, 1952 [1892]; **27**, 1065 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 3277 [1907].

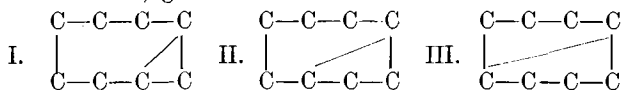
<sup>4)</sup> cfr. Diese Berichte **40**, 3981 [1907].

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **49**, 430 [1894]; diese Berichte **30**, 1216 [1897].

Auch den bicyclischen Kohlenwasserstoff, dem man bei der Darstellung von Cyclooctan begegnet, haben wir nach der gleichen Methode untersucht. Bei der erschöpfenden Methylierung von Methylgranatanin entsteht als Hauptprodukt  $\alpha$ -Cyclooctadien; es wird von einem Isomeren begleitet, welches sich nur mit einem Molekül Bromwasserstoff zu einem gesättigten Hydrobromid ( $C_8H_{13}Br$ ) zu verbinden vermag. Auf Grund dieses Verhaltens ist der Kohlenwasserstoff als bicyclisch angesehen worden<sup>1)</sup>. In der jüngsten Zeit hat C. Harries<sup>2)</sup> mittels seiner Ozonmethode die Stellung der Doppelbindungen im  $\alpha$ -Cyclooctadien in eleganter Weise bestimmt; dabei beobachtete er die Bildung eines Monoozonides aus dem beigemischtem isomeren Kohlenwasserstoff, das sich überraschenderweise als ungesättigt erwies. Harries wirft nun die Frage auf, ob das sogen. Bicycloocten nicht doch ein Cyclooctadien ist, und zwar dasjenige mit konjugierten Doppelbindungen. Die Reduktion des ungesättigten Kohlenwasserstoffs beantwortet diese Frage. Er liefert nach der Methode von Sabatier und Senderens leicht (bei  $150^\circ$ ) ein gesättigtes, gegen Brom und Permanganat beständiges Reduktionsprodukt, dessen Analyse keinen Zweifel läßt an der Formel  $C_8H_{14}$  eines Bicyclooctans. Auch die Molekularrefractionen der beiden Kohlenwasserstoffe  $C_8H_{14}$  und  $C_8H_{12}$  bestätigen die Annahme eines bicyclischen Systems, das aus dem monocyclischen Dimethylamino-cycloocten (*des*-Dimethylgranatanin) synthetisch gebildet worden ist.

Bicyclooctan nimmt beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel schon bei  $200^\circ$  noch ein Molekül Wasserstoff auf. Aber es gibt kein Cyclooctan, sondern es wird zugleich zu einem Gemisch monocyclischer Kohlenwasserstoffe isomerisiert. Dichte und Siedepunkt fallen beträchtlich.

Für die Bildung der Brücke im Bicycloocten und im Bicyclooctan kommen wohl nur drei Möglichkeiten in Betracht, die nach der Nomenclatur von Baeyers<sup>3)</sup> durch die Charakteristik [015], [024], [033] ausgedrückt werden, gemäß den Formeln:



Die Entstehung aus dem Dimethylgranatanin macht es nämlich schon wahrscheinlich, daß der Ring von acht Kohlenstoffatomen noch in dem bicyclischen Gebilde existiert; die sehr hohen Siedepunkte und Dichten und das Verhalten gegen Nickel bei höherer Temperatur bestätigen diese Annahme. Eine sichere Auswahl unter den drei For-

<sup>1)</sup> R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte **40**, 960 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 671 [1908].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 377 [1900].

meln läßt sich noch nicht treffen; die Ringöffnung durch Wasserstoff und wahrscheinlich auch mit Ozon nach Harries dürfte gegen das III. und für das I. System sprechen. Einstweilen möge diesen Kohlenwasserstoffen die Charakteristik [0??] gegeben werden, damit schon die Bezeichnung den Unterschied gegenüber den Bicyclooctanderivaten von F. W. Semmler und K. Bartelt<sup>1)</sup> ausdrücke, deren Peripherie das Cyclohexan ist.

#### Cycloheptan, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>.

Das durch erschöpfende Methylierung von Tropan dargestellte  $\Delta^{1,3}$ -Cycloheptadien (vom Sdp. 118° bei 707 mm) wird im Sabatier-Rohr bei 180° vollkommen hydriert; in der mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage erstarrt der Kohlenwasserstoff, eine Probe wird von einer Spur Brom angefärbt. Das Cycloheptan destillierte konstant bei 116.4—116.8° unter 726 mm Druck; korr. Sdp. 118°,  $d_4^0 = 0.8275$ ,  $d_4^{20} = 0.8108$ . (Nach Markownikoff: Sdp. 117—117.5° bei 763 mm Druck,  $d_4^0 = 0.8253$ .)

0.1196 g Sbst.: 0.3770 g CO<sub>2</sub>, 0.1533 H<sub>2</sub>O. — 0.09576 g Sbst.: 0.3009 g CO<sub>2</sub>, 0.1206 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.97, 85.70, » 14.34, 14.09.

Der Beschreibung des Suberans von Markownikoff ist der Schmelzpunkt nachzutragen, der zwischen —13° und —12° liegt, und der Brechungsindex:  $n_D^{20} = 1.44521$ . Molekularrefraktion (nach der Formel  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ ) gef. 32.18, ber. 32.22.

#### Isomerisation des Cycloheptans.

Nach zweimaligem Leiten der Dämpfe mit Wasserstoff über Nickel bei ca. 210° zeigte der Kohlenwasserstoff noch den richtigen Siedepunkt und  $d_4^0 = 0.8265$ ; er war also nur spurenweise verändert. Hingegen wurde das Cycloheptan zum großen Teil isomerisiert, als es zweimal bei 235° das Nickel passierte. Es krystallisierte nicht mehr, sein Geruch war nicht mehr an Campher erinnernd, sondern benzolähnlich. 2.7 g gaben beim Destillieren mit Fraktionieraufsatz folgende Fraktionen:

	Fraktion	$d_4^0$	Analyse
I. 0.4 g	gegen 100—101°	0.775	CH <sub>1.97</sub>
II. 0.75 »	101—108°	0.806	CH <sub>1.96</sub>
III. 1.35 »	108—114°	0.817	—

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4844 [1907].

Nach Sabatier und Senderens<sup>1)</sup> siedet Hexahydrotholuol bei 100° (760 mm) und besitzt die Dichte  $d_4^0 = 0.786$ ; nach Markownikoff<sup>2)</sup> ist  $d_0 = 0.779$ . Demnach ist kein Heptan, sondern Methylcyclohexan entstanden, dem vielleicht ein wenig Dimethylcyclopentan beigemischt ist.

Wenn die Einwirkung des Nickels auf Cycloheptan bei 250° stattfand, so ließ die um 98° (Bar. 720 mm) siedende Fraktion eine Beimischung von aromatischem Kohlenwasserstoff erkennen; ihre Dichte  $d_4^0$  war 0.783, sie enthielt 86.26 % C, 13.59 % H. Dies erklärt sich durch die Angaben von Sabatier und Senderens<sup>3)</sup>, daß die Cyclohexane bei höherer Temperatur teilweise die aromatischen Kohlenwasserstoffe regenerieren; bei Methylcyclohexan beginnt nach Sabatier und Senderens die Zersetzung gegen 240°.

#### Cyclooctan, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>.

Das Cyclooctan ist im vorigen Jahre aus dem bei erschöpfender Methylierung von Pseudopelletierin entstehenden unreinen  $\alpha$ -Cyclooctadien erhalten worden. Der sich leicht polymerisierende Kohlenwasserstoff wurde in das beständige und reine  $\beta$ -Cyclooctadien umgewandelt und dieses hydriert. Die Beschreibung von Willstätter und Veraguth enthält leider noch eine Unsicherheit. Der Kohlenwasserstoff ließ sich in zwei Fraktionen scheiden vom Sdp. 145.3—146.3° und 146.3—148°; nur die höher siedende war kristallisierbar (Schmp. 9.5—11.5°).

Wir haben die Darstellung des Cyclooctans auf dem gleichen Wege wiederholt, nur mit der Änderung, daß die Temperatur bei der Hydrierung tiefer gehalten wurde, bei 150° anstatt bei 180°, in der Hoffnung, das Cyclooctan reiner zu erhalten. Leider trat das Gegenteil ein. Bei der niedrigeren Temperatur fand die Reduktion langsamer statt, und die isomerisierende Wirkung des Nickels machte sich beträchtlicher geltend. Der Kohlenwasserstoff war gesättigt; er enthielt aber viel niedrig siedende Beimischung. Durch zahlreiche Fraktionierungen (Bar. 737 mm) erhielten wir folgende Anteile:

- |      |         |                |
|------|---------|----------------|
| I.   | 2.6 g.  | Sdp. 142—144°  |
| II.  | 4.9 ».  | » 144—147°     |
| III. | 3.65 ». | » 147.2—148.8° |

I.  $d_4^0$  0.8424. Analyse. C 86.01, 85.93, H 14.05, 13.65.

II.  $d_4^0$  0.8492. » 85.62, » 13.94.

Die erste Fraktion kristallisierte nicht, die zweite und dritte schwierig; der höchste Schmelzpunkt, den wir beobachteten, war 5—6°, also tiefer wie bei dem früheren Präparat.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [8] 4, 366 [1905].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 25, 551 [1893].

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [8] 4, 458 [1905].

Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, daß nur in der krystallisierenden Fraktion vom höchsten Siedepunkt reines Cyclooctan vorliegt, und daß dieses je nach den Bedingungen der Bildung von Isomerisationsprodukten in wechselnder Menge begleitet wird.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhielten wir auch aus den Fraktionen I und II reichlich Korksäure; daneben entstand (fast  $\frac{1}{3}$  des Oxydationsproduktes) wieder die von Willstätter und Veraguth beobachtete leichter lösliche Säure. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bildete sie Blättchen vom Schmp. 82–85°. Analyse und Titration stimmten wieder annähernd für  $C_7H_{12}O_4$ . Wahrscheinlich liegt nicht ganz reine  $\beta$ -Methyladipinsäure vor.

#### Isomerisation des Cyclooctans.

Die Dämpfe von reinem Cyclooctan (2.55 g) wurden mit Wasserstoff zweimal bei 205–210° über Nickel geleitet. Das Destillat (1.7 g) krystallisierte im Kältegemisch nicht mehr; es wurde in folgende Fraktionen geschieden:

I. 0.4 g.	Sdp. 105–125°.	$d_4^0$ 0.773.
II. 0.35 g.	» 125–134°.	
III. 0.65 g.	» 134–143°.	$d_4^0$ 0.824.

Die prozentische Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs (Fraktion I) war unverändert.

0.1267 g Sbst.: 0.3965 g  $CO_2$ , 0.1650 g  $H_2O$ . — 0.0902 g Sbst.: 0.2829 g  $CO_2$ , 0.1157 g  $H_2O$ .

$C_8H_{16}$ .	Ber. C 85.62,	H 14.38.
	Gef. » 85.35, 85.55,	» 14.57, 14.35.

#### Bicyclooctan-[0??], $C_8H_{14}$ .

Das nach Willstätter und Veraguth dargestellte Bicycloocten läßt sich nach der Methode von Sabatier und Senderens bei 145–150° glatt reduzieren. Das Reduktionsprodukt krystallisierte nicht; es war permanganatbeständig und wurde von einer Spur Brom angefärbt. Es destilliert bei 139.5–140.5° (korr.):  $d_4^0 = 0.8775$ ,  $d_4^{20} = 0.8604$ ,  $n_D^{20} = 1.46148$ . Mol.-Refr. Gef. 35.12. Ber. 34.72<sup>1)</sup>.

0.2141 g Sbst.: 0.6818 g  $CO_2$ , 0.2530 g  $H_2O$ . — 0.1169 g Sbst.: 0.3726 g  $CO_2$ , 0.1366 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}$ .	Ber. C 87.14,	H 12.82.
	Gef. » 86.85, 86.93,	» 13.22, 13.08.

<sup>1)</sup> Auch der Brechungskoeffizient des Bicyclooctens sei hier angeführt; leider stand uns zu seiner Bestimmung nur eine annähernd reine Probe zur Verfügung.  $d_4^{20} = 0.891$ .  $n_D^{20} = 1.48434$ . Mol.-Refr.: Gef. 34.69. Ber. 34.33.

## Reduktion des Bicyclooctans.

Schon durch einmaliges Überleiten mit Wasserstoff über Nickel von 200—205° wurde das Bicyclooctan weiter reduziert. Es wandelte sich in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das in der Zusammensetzung, in den Siedegrenzen und Dichten genau mit dem Isomerisationsprodukt des Cyclooctans übereinstimmte. Wahrscheinlich wird zunächst Cyclooctan gebildet, das aber unter den Bedingungen der Reduktion nicht beständig ist.

Das Reduktionsprodukt des Bicyclooctans lieferte folgende Fraktionen:

I. 0.55 g	Sdp. gegen 110°	$d_4^0$ 0.747	Zusammensetzung $\text{CH}_{2.02}$
II. 0.35 »	110—120°		» $\text{CH}_{1.98}$
III. 1.00 »	120—137°	$d_4^0$ 0.822	

Bei Wiederholung des Prozesses verminderte sich nur die III. Fraktion.

### 257. Richard Willstätter und James Bruce: Über die Konstitution des Cyclobutens.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. des Schweizer. Polytechnikums in Zürich.]  
(Eingegangen am 27. April 1908.)

Auf dem Wege zum Cyclobutan sind Willstätter und v. Schmaedel<sup>1)</sup> und Bruce<sup>2)</sup> dem ungesättigten Cyclobuten ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) begegnet. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes erörtern N. Zelinsky und J. Gutt<sup>3)</sup>, indem sie namentlich auf seinen niedrigen Siedepunkt mit folgenden Worten hinweisen: »Cyclobuten siedet (1.5—2°) um 10° niedriger als das Cyclobutan (11—12°) und um 3° niedriger als Methyltrimethylen (4—5°). Eine solche Siedetemperatur scheint uns für Cyclobuten viel zu niedrig zu sein, wenn alles das, was vorläufig von den gegenseitigen Beziehungen der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit gleichen Kohlenstoffringen bekannt ist, in Betracht gezogen wird«.

Was über die Siedepunktsdifferenzen zwischen Cycloparaffinen und Cycloolefinen bekannt ist, läßt indessen keinerlei Regelmäßigkeit erkennen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 1992 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3979 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 4744 [1907].

<sup>4)</sup> vgl. O. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen (Braunschweig 1905), S. 262.