

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. Schmaedel¹⁾ und Bruce²⁾ dem ungesättigten Cyclobuten (C_4H_6) begegnet. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes erörtern N. Zelinsky und J. Gutt³⁾, 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 erkennen⁴⁾.

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

³⁾ Diese Berichte **40**, 4744 [1907].

⁴⁾ vfr. O. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen (Braunschweig 1905), S. 262.

Der Eintritt einer Doppelbindung bewirkt bei

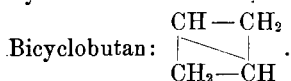
Cycloheptan	Sdp.-Erniedrigung um 3°
Cyclohexan	Sdp.-Erhöhung » 1.5°
Cyclopentan	Sdp.-Erniedrigung » 5.5°.

Der Eintritt von zwei Doppelbindungen bewirkt im Siedepunkt bei

Cyclooctan	Erniedrigung um 6°
Cycloheptan	Erhöhung » 2—3°
Cyclohexan	Erhöhung um 4° (bei Homologen bis 13.5°)
Cyclopentan	Erniedrigung um 9.5°.

Die nämliche Änderung des Sättigungszustandes übt also bei den nächsten Ringhomologen den entgegengesetzten Einfluß aus und zwar einen bis um 13—14° verschiedenen Einfluß. Demnach halten wir es für unmöglich, aus dem Unterschied zwischen Cyclobuten und Cyclobutan eine Folgerung zu ziehen.

Zelinsky und Gutt stellen die interessante Hypothese auf, unser Cyclobuten sei der einfachste gesättigte bicyclische Kohlenwasserstoff,



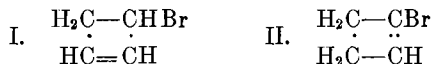
Es sei leicht zu sehen, »daß bei der trocknen Destillation des Einwirkungsproduktes von Silberoxyd auf Tetramethylenammoniumjodid gerade Bicyclobutan entstehen konnte. Auch davon kann man sich unschwer überzeugen, daß alle Umwandlungen des Cyclobutens und seine Eigenschaften, wie sie in der erwähnten Arbeit beschrieben sind, in der bicyclischen Struktur dieses Kohlenwasserstoffes Erklärung finden können«.

Wir haben das Cyclobuten nach zwei Methoden erhalten. Zunächst nach Hofmanns Methode der erschöpfenden Methylierung. In den zahlreichen Fällen ihrer Anwendung hat man stets gefunden, daß bei der Spaltung der quaternären Ammoniumhydroxyde Äthylenbindungen auftreten. Selbst wenn Cyclopentane entstehen könnten, erfolgt kein Ringschluß. Wohl die einzige bekannte Ausnahme ist die Bildung von Bicycloocten in untergeordneter Menge neben Cyclooctadien.

Die zweite Bildungsweise des Cyclobutens war die Regenerierung aus dem Bromid mit Zinkstaub; so wurde der Kohlenwasserstoff rein dargestellt, innerhalb eines halben Grades siedend. Das Bromid wäre nach Zelinsky und Gutt 1.3-Dibromcyclobutan; daraus könnte sich das bicyclische Produkt gewiß nicht ausschließlich bilden.

Auch das Verhalten des Cyclobutens spricht gegen die Hypothese von Zelinsky und Gutt.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt Permanganat momentan. Er verbindet sich mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur, und er addiert Brom in beliebig verdünnter Lösung noch bei -20° momentan und quantitativ, während unter gleichen Bedingungen 1.4-Dibrombuten sich nicht mit Brom vereinigt. Bicycloparaffine ¹⁾ sind hingegen gegen Permanganat und gegen Brom beständig. Die Halogenide des Cyclobutens verhalten sich wie 1.2-, nicht wie 1.3-Derivate. Man kann nämlich daraus nur ein Molekül Halogenwasserstoff abspalten; so entsteht z. B. Bromcyclobuten, dem auf Grund der Annahme von Zelinsky und Gutt die Formel I zuzuschreiben wäre.



Für dieses ungesättigte Bromid haben wir aber die Formel II (Δ^1 -Bromcyclobuten) auf verschiedenen Wegen bewiesen, z. B. durch Oxydation zu Bernsteinsäure.

Demnach scheint uns kein Zweifel möglich an der Konstitution des Cyclobutens.

258. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Mitteilungen über die Santalole $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ und ihre Derivate.)

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Die bisherigen Untersuchungen über die primären Alkohole $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, die sich im ostindischen Sandelholzöl finden und als α - und β -Santalol bezeichnet werden, haben mit Sicherheit ergeben ²⁾, daß der Hauptbestandteil, das α -Santalol, eine tricyclische Verbindung ist. Durch Aboxydation dieses tricyclischen α -Santalols kommt man zum tricyclischen Aldehyd $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, der als Eksantalal bezeichnet wurde und zur tricyclischen Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, der Eksantalsäure. Während der Aldehyd und die Säure vollkommen gesättigt sind, enthält das tricyclische α -Santalol selbst in der Seitenkette eine doppelte Bindung, an welcher bei der Oxydation die Zertrümmerung des Moleküls stattfindet. Da jedoch dem tricyclischen, in der Seitenkette einfach un-

¹⁾ Über Bicyclooctan siehe die Mitteilung mit T. Kametaka in diesem Hefte, S. 1480 ff.

²⁾ Vergl. F. W. Semmler, diese Berichte 40, 1120 [1907]; ferner F. W. Semmler und K. Bode, diese Berichte 40, 1124 [1907].