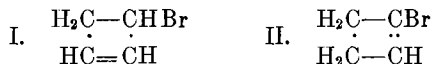


Der Kohlenwasserstoff entfärbt Permanganat momentan. Er verbindet sich mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur, und er addiert Brom in beliebig verdünnter Lösung noch bei  $-20^{\circ}$  momentan und quantitativ, während unter gleichen Bedingungen 1.4-Dibrombuten sich nicht mit Brom vereinigt. Bicycloparaffine <sup>1)</sup> 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 ( $\Delta^1$ -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  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol bezeichnet werden, haben mit Sicherheit ergeben <sup>2)</sup>, daß der Hauptbestandteil, das  $\alpha$ -Santalol, eine tricyclische Verbindung ist. Durch Aboxydation dieses tricyclischen  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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-

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

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

gesättigten  $\alpha$ -Santalol  $C_{15}H_{24}O$  das bicyclische, zweifach ungesättigte  $\beta$ -Santalol beigemischt ist und wahrscheinlich noch andere Verbindungen, so hält es schwer, durch einfache Oxydation den Aldehyd usw. in reinem Zustande zu erhalten. Ich ging nun darauf aus, diese Verbindungen in reinem Zustande zu gewinnen; im Folgenden soll über diese Versuche berichtet werden.

#### Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$ .

Oxydiert man Rohsantalol, wie früher (l. c.) angegeben wurde, mit Ozon, so erhält man ein zähflüssiges Reaktionsprodukt, das hauptsächlich verschiedene Ozonide enthält. Zur Zersetzung dieser Ozonide wird durch das Oxydationsprodukt ein lebhafter Wasserdampfstrom hindurchgeleitet; die mit Wasserdampf übergehenden Anteile werden ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Das Destillat siedet unter 10 mm Druck von  $110-125^{\circ}$ , indem ein geringer Vorlauf und Nachlauf auftreten. Zur Abtrennung des Eksantalals aus diesem Destillat schüttelt man es mit überschüssiger Natriumbisulfatlösung 24 Stunden hindurch auf der Schüttelmaschine; die wäßrige Lösung wird alsdann ausgeäthert. In den Äther gehen diejenigen Anteile, welche mit Natriumbisulfat nicht reagiert haben (Anteile a), während die wäßrige Lösung die Doppelverbindung des Eksantalals mit Bisulfat enthält.

Anteile a.  $Sdp_{10.} = 114-116^{\circ}$ , während ein kleiner Vorlauf  $a_1$  auftritt und ein kleiner Rückstand  $a_2$  hinterbleibt.

$Sdp_{10.} = 114-116^{\circ}$  zeigt:  $d_{15} = 1.016$ ,  $n_D = 1.50513$ , die Fraktion wurde alsbald fest und zeigte den Schmp.  $157^{\circ}$ .

0.092 g Sbst.: 0.2724 g  $CO_2$ , 0.0872 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}O$ . Ber. C 80.40, H 9.80.

Gef. » 80.65, » 10.41.

Man erkennt, daß gegenüber dem Santalol eine Abnahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts stattgefunden hat. Dieses feste Produkt wurde mit Natrium und Alkohol zu reduzieren versucht; jedoch scheint keine Reaktion eingetreten zu sein, da sich Siedepunkt, Schmelzpunkt und Analyse wenig veränderten. Auch mit Essigsäureanhydrid scheint der Körper nicht in Reaktion zu treten. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß in dem erwähnten Körper vom Schmp.  $157^{\circ}$  ein Oxyd vorliegt, worüber aber erst weitere Untersuchungen entscheiden sollen. Es muß fernerhin festgestellt werden, inwiefern dieser Körper mit der (l. c. 1137) erwähnten festen Verbindung in Zusammenhang steht.

Der obige kleine Vorlauf  $a_1$  wurde über Natrium und Kalium destilliert; er zeigte  $Sdp_{10.} = 60-63^{\circ}$ ,  $d_{15} = 0.8963$ ,  $n_D = 1.47466$ ;

der Hauptsache nach besteht dieser Vorlauf wahrscheinlich aus dem Nortricycloeksantalol,  $C_{10}H_{16}$  (l. c. 1137).

Der Rückstand  $a_2$  wurde sofort fest und zeigte den Schmp.  $157^\circ$  und ist demnach identisch mit oben erwähnter Hauptfraktion  $Sdp_{10.} = 114-116^\circ$ .

Eksantalal,  $C_{11}H_{16}O$ . Die obige wäßrige Natriumbisulfitleösung, welche die Doppelverbindung des Eksantalals mit Bisulfid enthält, wurde mit Soda stark alkalisch gemacht und ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet. Das Destillat wurde unter Aussalzen ausgeäthert, der Äther abgesiedet und der Rückstand im Vakuum destilliert:  $Sdp_{10.} = 110-111^\circ$ ,  $d_{15} = 0.9846$ ,  $n_D = 1.48905$ , Mol.-Refr. 48.02, während sich für einen gesättigten tricyclischen Aldehyd 46.7 berechnet, so daß ein starkes Inkrement von 1.3 auftritt,  $n_D = +11^\circ 30'$  (100-mm-Rohr).

0.1117 g Sbst.: 0.3306 g  $CO_2$ , 0.1028 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}O$ . Ber. C 80.40, H 9.80.

Gef. » 80.72, » 10.23.

Vergleichen wir die physikalischen Daten des gereinigten Eksantalals mit den früher gefundenen (l. c. 1134 und 1137, 3323), so ergibt sich eine Abnahme des Volumgewichts, sowie des Brechungs-exponenten, dagegen eine Zunahme der Polarisation. Das höhere Volumgewicht usw. des Roheksantalals wird aber hervorgerufen durch die Beimengung des festen Bestandteils vom Schmp.  $157^\circ$ . Die Daten des Eksantalals, namentlich das Volumgewicht, stimmen nunmehr sehr gut überein mit jenen des zugehörigen Alkohols, des

tricyclischen Eksantalols,  $C_{11}H_{18}O$ .

8 g Eksantalal werden mit Natrium und Alkohol reduziert und das Reduktionsprodukt in der üblichen Weise nach der Phthalsäuremethode gereinigt. Hierbei wird schließlich ein Alkohol von folgenden Eigenschaften gefunden:  $Sdp_{10.} = 129-131^\circ$ ,  $d_{15} = 0.989$ ,  $n_D = 1.4962$ ,  $\alpha_D = +7^\circ$ . Diese Daten decken sich mit jenen des Tricycloeksantalols (l. c. 1134), welches aus dem Tricycloeksantalsäuremethylester durch Reduktion gewonnen wurde; nur dreht der aus dem Eksantalal dargestellte Alkohol rechts, während jener aus dem linksdrehenden Ester hergestellte auch nach links dreht. Über diese wechselnde Drehung des Eksantalols usw. wird an anderer Stelle berichtet werden.

Das

Eksantalaloxim,  $C_{11}H_{16}:N.OH$ ,

wird quantitativ aus dem Eksantalal erhalten, wenn 14 g über die Bisulfidverbindung gereinigtes Eksantalal mit 10 g salzsaurem Hydroxyl-

amin und 12 g Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung bei 50—60° 36 Stunden lang stehen gelassen werden.

Eig. (vergl. l. c. 1137):  $Sdp_9.$  = 149—151°,  $d_{15}$  = 1.024,  $n_D$  = 1.5097, Mol.-Ref. gef. 52.10, ber. für  $C_{11}H_{16}:N.OH$  50.87,  $\alpha_D$  = + 6° 30'.

#### Tricyclisches Eksantalsäurenitril, $C_{11}H_{15}N$ ,

wird aus dem eben erwähnten Oxim mittels Essigsäureanhydrid dargestellt.

Eig. (vergl. l. c. 1137):  $Sdp_{10.}$  = 124—128°,  $d_{15}$  = 0.9904,  $n_D$  = 1.48809, Mol.-Ref. gef. 46.9, während sich für tricyclisches Nitril  $C_{11}H_{15}N$  46.33 ber.,  $\alpha_D$  = + 14° 15' (100-mm-Rohr).

#### Tricyclisches Eksantalyamin, $C_{11}H_{17}.NH_2$ .

Das Nitril  $C_{11}H_{15}N$  wird mit Natrium und Alkohol in üblicher Weise reduziert; alsdann wird Wasserdampf durchgeleitet und das Destillat in einer Oxalsäurelösung aufgefangen, wobei sich sofort ein Oxalat vom Schmp. 194° abscheidet, aus welchem das Amin mit Kalilauge in Freiheit gesetzt wurde.

Eig. (vergl. l. c. 3323):  $Sdp_8.$  = 110—112°,  $d_{15}$  = 0.9409,  $n_D$  = 1.4915, Mol.-Ref. gef. 50.84, während sich für Amin  $C_{11}H_{19}N$  49.93 berechnet.

#### Tricyclische Eksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$ .

Durch Verseifung des reinen Nitrils ergibt sich die Säure vom  $Sdp_{9.5.}$  = 163—165°, von welcher eine 50-prozentige alkoholische Lösung + 7° (100-mm-Rohr) dreht. Verfährt man vorsichtig bei der Destillation, so gelingt es zuweilen, das Volumgewicht der Eksantalsäure zu nehmen; die eben erwähnte tricyclische Säure zeigt:  $d_{15}$  = 1.0482,  $n_D$  = 1.49383; die bicyclische Eksantalsäure (l. c. 1139):  $d_{25}$  = 1.058,  $n_D$  = 1.50327. Die Dihydroeksantalsäure hat (l. c. 1144):  $d_{20}$  = 1.059,  $n_D$  = 1.4962. Es muß jedoch erwähnt werden, daß diese Zahlen vielleicht einer geringen Abänderung bedürfen, da es außerordentlich schwierig ist, die Säuren unterkühlt im flüssigen Zustande zu erhalten.

#### Lacton $C_{11}H_{16}O_2$ aus der tricyclischen Eksantalsäure.

Früher (l. c. S. 1142) wurde ein Lacton  $C_{11}H_{16}O_2$  beschrieben, das durch Behandlung der tricyclischen Säure mit 50-prozentiger Schwefelsäure erhalten wurde. Dieses Lacton bildet sich aber auch in sehr guter Ausbeute, wenn man anstatt der Schwefelsäure konzentrierte Ameisensäure verwendet; Schmp. des Lactons 98—100°. Bei der Reduktion dieses Lactons mit Natrium und Alkohol wurde das

Lacton  $C_{11}H_{16}O_2$  im wesentlichen unverändert zurückerhalten; es dürfte demnach in ihm ein  $\delta$ -Lacton vorliegen.

#### Bicyclische Eksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$ .

10 g Eksantalsäure (vergl. l. c, 1139) wurden in Methylalkohol gelöst und bis zur Sättigung Salzsäure eingeleitet, das Ganze 12 Stdn. stehen gelassen, in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt den Hydrochlor-eksantalsäureester vom  $Sdp_{10.} = 154-158^\circ$ ,  $d_{15} = 1.103$ ,  $n_D = 1.49668$ ,  $\alpha_D = +16^\circ$ . Dieser Ester wurde mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge 40 Minuten lang verseift, wobei gleichzeitig Salzsäure abgespalten wurde. Die gewonnene bicyclische, doppelt ungesättigte Eksantalsäure zeigt:  $Sdp_{10.5.} = 168-169^\circ$ ,  $d_{25} = 1.058$ ,  $n_D = 1.50327$ . Durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol wird die Säure unverändert wiedergewonnen; aus diesem Grunde steht die doppelte Bindung nicht benachbart der Carboxylgruppe, wogegen auch die Lactonbildung spricht.

#### Dihydro-eksantalol, $C_{11}H_{20}O$ .

Das Dihydro-eksantalol  $C_{11}H_{20}O$  wurde früher (l. c. 1145) dargestellt, indem der Ester der Dihydroeksantalsäure mit Natrium und Alkohol reduziert wurde. Bequemer läßt sich dieser Alkohol erhalten durch direkte Reduktion des Hydrochloreksantalsäuremethylesters mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise.

Eig.  $Sdp_{10.} = 134-136^\circ$ ,  $d_{15} = 0.9692$ ,  $n_D = 1.49192$ , Mol.-Ref. gef. 50.27, während sich für Alkohol  $C_{11}H_{20}O$  50.05 berechnet.

#### Dihydro-eksantalychlorid, $C_{10}H_{17}.CH_2Cl$ .

Eben erwähnter Alkohol  $C_{10}H_{17}.CH_2.OH$  (5 g) wurde mit 6.4 g Phosphorpentachlorid in Petroläther\* behandelt.

Eig.  $Sdp_{10.} = 120-123^\circ$ ,  $d_{15} = 0.9949$ ,  $n_D = 1.48519$ , Mol.-Ref. gef. 53.76, während sich für  $C_{11}H_{19}Cl$  53.47 berechnet.

#### Dihydro-bicycloeksantalan, $C_{10}H_{17}.CH_3$ .

Das Chlorid wurde mit Natrium und Alkohol reduziert und über Kalium und Natrium schließlich destilliert.

Eig.  $Sdp_{10.} = 75-77^\circ$ ,  $Sdp_{768.} = 204^\circ$ ,  $d_{15} = 0.8705$ ,  $n_D = 1.47151$ , Mol.-Ref. gef. 48.84, ber. für  $C_{11}H_{20}$  48.53.

0.1007 g Sbst.: 0.3196 g  $CO_2$ , 0.1180 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{20}$ . Ber. C 86.85, H 13.15.

Gef. » 86.55, » 13.02.

Dieser Kohlenwasserstoff dürfte identisch sein mit einem aus der tricyclischen Eksantalsäure  $C_{11}H_{16}O_2$  durch Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor in der Bombe gewonnenen.

## Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1) Tricyclisches Eksantalal  $C_{11}H_{16}O$  läßt sich aus der wasserlöslichen Bisulfitverbindung in reinem Zustande erhalten; auch jetzt wurde ein bedeutendes Inkrement bei der Molekularrefraktion sowohl beim tricyclischen Eksantalal, als auch seinen Derivaten beobachtet.

2) Das ganze Verhalten der tricyclischen Santalol- bzw. Eksantalolreihe macht es wahrscheinlich, daß in dem tricyclischen System ein Vierring bzw. ein Dreiring analog jenem im Tanacetontypus vorhanden ist.

Die Versuche, einen Einblick in die Konstitution aller dieser Verbindungen zu erhalten, werden fortgesetzt, nachdem es nunmehr gelungen ist, reines tricyclisches Eksantalal usw. zu erhalten.

Berlin, den 26. April 1908.

## 259. H. Staudinger: Über Ketene.

9. Mitteilung<sup>1)</sup>. Gefärbte Kohlenwasserstoffe aus Diphenylketen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. April 1908; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie in der achten Mitteilung beschrieben wurde, reagieren nur solche carbonylhaltigen Verbindungen leicht mit Ketoketenen, bei denen die Carbonylgruppe Doppelbindungen benachbart ist. Zu diesen gehören außer dem Chinon hauptsächlich das Dibenzalaceton und ähnlich konstituierte Verbindungen. Die Anlagerung von Diphenylketen an die letzteren Körper tritt in der Kälte nur langsam ein, rasch dagegen in kochendem Toluol. Die primären Produkte, die  $\beta$ -Lactone, konnten hier nicht isoliert werden, sondern nur ihre Zersetzungsprodukte, da die Zersetzung dieser  $\beta$ -Lactone<sup>2)</sup> auch in der Kälte schneller vor sich geht, als ihre Bildung. Die Reaktion zwischen Dibenzalaceton und Diphenylketen verläuft z. B. unter Bildung folgenden Kohlenwasserstoffs:

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung in diesem Heft, S. 1355; 7. Mitteilung, diese Berichte 41, 908 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. darüber die 8. Mitteilung.