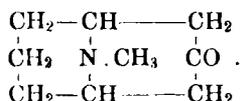


341. Richard Willstätter und Hans Veraguth:
Ueber Cyclooctene.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. Mai 1905.)

Das Pseudopelletierin oder Methylgranatonin¹⁾, ein Alkaloid der Rinde des Granatbaumes, ist ein Azelaon mit einer Stickstoffbrücke, entsprechend der Formel:



Den Beweis dafür, dass diese Base ein Kernhomologes von Tropinon ist, haben G. Ciamician und P. Silber²⁾ in einer Reihe von schönen Untersuchungen erbracht, und A. Piccinini³⁾ hat ihn in Ciamician's Laboratorium auf folgende Weise vervollständigt. Genau ebenso wie Tropin auf dem Wege über Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure abgebaut worden ist, liess sich Pseudopelletierin zur Granatsäure oxydiren und zur Korksäure aufspalten. Eine unverzweigte Kette von acht Kohlenstoffatomen ist also im Granatwurzelalkaloid ringförmig geschlossen. Auf dieser Grundlage beruhen unsere Versuche, in die auf's neue Methoden aus der Reihe des Tropins übertragen worden sind.

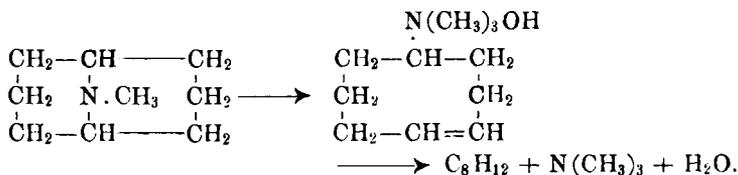
Aus dem Tropin ist eine Reihe von Derivaten des Cycloheptans hervorgegangen. Das Pseudopelletierin diente uns nun ebenso zur Gewinnung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffachtring, von denen noch keiner bekannt ist. Unsere Untersuchung sollte den Weg zu einem künftigen Ziele vorbereiten, nämlich für die Darstellung des Cyclooctatetraëns, das durch den Wechsel einfacher und doppelter Bindungen im Ring grosses theoretisches Interesse bietet. Bis zum Cyclooctatetraën selbst sind wir nicht vorgedrungen. Vielmehr fanden wir, dass der Kohlenstoffachtring der Dehydrogenisation einen viel zäheren Widerstand entgegengesetzt, als von einem Polymethylen zu erwarten war, dem ein benzolartiges System zu Grunde läge.

¹⁾ Ueber die Bezeichnung der *N*-Methylgranataninderivate nach Ciamician und Silber, die im Folgenden angewandt wird, siehe diese Berichte 29, 482 [1896].

²⁾ Diese Berichte 25, 1601 [1892]; 26, 156, 2738 [1893]; 27, 2850 [1894]; 29, 481, 490, 2970 [1896].

³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8, I, 392 [1899] und Gazz. chim. ital. 29, II, 104 [1899].

Genauer wurde vorläufig nur das Cyclooctadien untersucht, das analog dem aus Tropan gebildeten Cycloheptadien¹⁾ bei der erschöpfenden Methylierung der wasserstofffreien Grundsubstanz *N*-Methylgranatanin entsteht. Die erste Phase führt unter Sprengung der Stickstoffbrücke zum *des*-Dimethylgranatanin²⁾ (siehe die folgende Mittheilung) und von diesem durch erneute Destillation des entsprechenden quaternären Hydroxyds zum Cyclooctadien, gemäss folgenden Formeln:



Der ungesättigte Kohlenwasserstoff siedet unter 16.5 mm Druck bei 39.5° und besitzt einen höchst penetranten Geruch; er ist unbeständig in Folge seiner ausserordentlichen Neigung zur Polymerisation. Allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, explosionsartig aber beim Erwärmen, wandelt er sich in ein festes Gemisch um, das zum Theil (bei langsamer Polymerisation grösstentheils) aus gut krystallisirendem, leicht löslichem Dicyclooctadien besteht. Daneben, namentlich bei der Polymerisation in der Hitze, bildet sich ein schwer lösliches, höher molekulares Polymeres, das nur aus Xylol umkrystallisirt werden konnte, neben wenig ganz unlöslicher Substanz.

Natürlich addirt das Octadien begierig Brom und ist völlig unbeständig gegen Kaliumpermanganat. Gerade durch diese beiden Merkmale unterscheidet es sich total von einem isomeren Kohlenwasserstoff (Sdp. 50—52° bei 17 mm Druck), den O. Döbner³⁾ durch Destillation von Vinylacrylsäure oder ihrem Polymerisationsproducte mit Barythydrat dargestellt und mit einigem Vorbehalt als Cyclooctadien angesprochen hat. Ausser dem einfachen Kohlenwasserstoff C₈H₁₂ hat Döbner analog aus Säuren der Sorbinsäurereihe auch substituirte Cyclooctadiene, nämlich Dimethyl- und Diphenyl-Cyclooctadien, dargestellt, deren gemeinsame Eigenthümlichkeit die Indifferenz gegen Brom und Beständigkeit gegen Permanganat ist. Aber gerade nach diesen Eigenschaften halten wir es, ungeachtet der zur Bestätigung der Doppelbindungen angeführten Molekularrefractionen, für gewiss, dass die merkwürdigen Kohlenwasserstoffe von Döbner keine doppelten

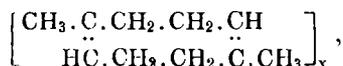
¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 721 [1897].

²⁾ Ueber die Bezeichnung dieser Base und über das Präfixum »des« siehe die folgende Mittheilung und Ann. d. Chem. 317, 268 [1901].

³⁾ Diese Berichte 35, 2129 [1902]; siehe auch O. Döbner und H. Staudinger, diese Berichte 36, 4318 [1903].

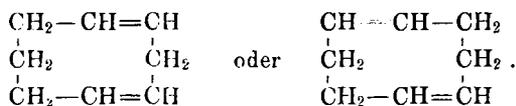
Bindungen enthalten und mit Unrecht als Cyclooctadiene interpretiert worden sind. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} muss ein dreifaches Ring-system enthalten, um gesättigt zu sein.

Hinsichtlich seiner Tendenz zur Polymerisation ist das Cyclooctadien vom Cycloheptadien verschieden und gleicht dem Cyclopentadien von G. Krämer und A. Spilker¹⁾. Diese Eigenschaft des Cyclooctadiens gewinnt an Interesse durch eine wichtige neue Untersuchung von C. Harries²⁾, die einen Ausblick auf den Zusammenhang zwischen Kautschuk und den Cyclooctadienen eröffnet und ein Cyclooctadien als eigentliche Muttersubstanz des Parakautschuks erscheinen lässt. Harries spricht nämlich den Parakautschuk als ein polymeres Dimethylcyclooctadien an von der Formel:

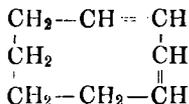


auf Grund des Zerfalles von Kautschukozonid in Lävulinaledehyd.

Die Constitution des Cyclooctadiens ist in Bezug auf den Ort der doppelten Bindungen noch unbestimmt. Nach der Bildung aus *des*-Dimethylgranatanin sollte der Kohlenwasserstoff entweder $\Delta^{1,4}$ - oder $\Delta^{1,5}$ -Cyclooctadien sein:



Allein bei dem analogen Abbau von Piperidin zu Piperilen³⁾ und von Tropan zum Cycloheptadien⁴⁾ wandern bei der Destillation der quaternären Hydroxyde die Doppelbindungen in die conjugierte Stellung. Danach hätte also die Formel $\Delta^{1,3}$ ebenso viel Berechtigung.



Eine Bestätigung hierfür hat die Untersuchung des Dibromides freilich nicht erbracht, das sich ganz anders verhält als das Cycloheptadiendibromid, ein zweifelloses 1,4-Dibromid.

Wie vom Methylgranatanin zum Cyclooctadien sollte man erwarten, von der ungesättigten Base, dem Methylgranatanin, zu einem Cyclooctatrien zu gelangen. Ein solcher Abbau würde der Tropilidenspaltung des Tropidins entsprechen. Die erschöpfende Methylierung führt

¹⁾ Diese Berichte 29, 552 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 38, 1195 [1905].

³⁾ J. Thiele, Ann. d. Chem. 319, 226 [1901].

⁴⁾ R. Willstätter, Ann. d. Chem. 317, 211 [1901].

nämlich hier in der ersten Phase zu zwei isomeren *des*-Methyltropidinen (α und β), von denen nach der berühmten Arbeit von G. Merling¹⁾ nur die eine (α) sich zur Bildung des Kohlenwasserstoffs berleiht, während als Spaltungsproduct der anderen das Keton Tropilen auftritt. Aus dem Methylgranatenin entsteht nun, wie schon vor längerer Zeit Ciamician und Silber²⁾ gezeigt haben, lediglich die dem β -Methyltropidin entsprechende Base, die leicht in Dimethylamin und Granatal, $C_8H_{12}O$, zerfällt und sich zur Kohlenwasserstoffspaltung nicht eignet. Deshalb mussten wir zur Gewinnung wasserstoffärmerer Cyclooctene vom Diën ausgehen.

Auch für diesen Weg waren die Versuche in der Cycloheptanreihe vorbildlich. Cycloheptadiën wird durch Erwärmen seines Dibromides mit Chinolin glatt in Cycloheptatriën (Tropiliden) übergeführt³⁾. Weit schwieriger und weniger glatt gestaltet sich der Process in unserem neuen Fall. Cyclooctadiën reagirt mit Brom nicht ohne Entbindung von Bromwasserstoff und giebt ein Gemisch von Dibromid und Bromcyclooctadiën. Weder dieses Gemisch noch seine durch fractionirte Destillation getrennten Componenten gaben mit Chinolin ein einheitliches Reactionsproduct. Wir erhielten vielmehr bei zahlreichen Versuchen Präparate eines wohl vom Octadiën verschiedenen, gut charakterisirten Kohlenwasserstoffes, aber ihre Zusammensetzung lag zwischen den Werthen von Diën und Triën. Ein anderes Resultat war auf diesem Wege überhaupt nicht zu erlangen, gleichgültig wieviel Brom in Reaction gebracht wurde; das spricht natürlich gegen eine Tendenz zur Bildung des Cyclooctatetraëns. So behandelten wir den fertigen Kohlenwasserstoff, der in seiner Zusammensetzung dem Triën nahe stand, mit zwei Atomgew. Brom und dann mit Chinolin, oder wir liessen vier Atomgew. Brom auf Cyclooctadiën und Chinolin auf das erhaltene Gemisch einwirken. Allein auch in diesen Fällen bestanden zufolge den Analysen die Reactionsproducte noch aus Gemischen von doppelt und dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Ringverwandlungen der Cyclooctanderivate, namentlich Umwandlungen in Benzolderivate, sind wir bei diesen Versuchen nicht begegnet.

Hinlänglich rein erhielten wir den Kohlenwasserstoff, dem sehr wahrscheinlich die Constitution eines Cyclooctatriëns zukommt, auf folgendem Wege. Das Gemisch der Bromide des Octadiëns gab beim Erhitzen mit Dimethylamin Basen der Zusammensetzung $C_8H_{11}N(CH_3)_2$ von *des*-Dimethylgranatenin. Während aber das Dimethylgranatenin aus Methylgranatenin von Ciamician und Silber (entsprechend dem β -Methyltropidin) gar keinen Kohlenwasserstoff bei der erschöpfenden

¹⁾ Diese Berichte 24, 3108 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 26, 2746 [1893].

³⁾ R. Willstätter, Ann. d. Chem. 317, 259 [1901].

Methylierung liefert, zerfiel ein Theil unserer Basen bei der Destillation des quaternären Hydroxyds in Trimethylamin und Cyclooctatriën. Der Kohlenwasserstoff zeigt mit Tropiliden grosse Aehnlichkeit; er verharzt, aber er polymerisirt sich nicht.

Experimenteller Theil.

Cyclooctadiën, C_8H_{12} .

Das in der nachfolgenden Mittheilung beschriebene Jodmethylat des *des*-Dimethylgranatanins wurde in Portionen von 60 g mit gefälltem Silberoxyd in der Wärme entjodet und die Lösung des Ammoniumhydroxyds zunächst im Vacuum eingeengt und dann unter gewöhnlichem Druck destillirt, wegen des heftigen Schäumens zweckmässig aus recht geräumigen Kolben. Erst bei sehr starker Concentration tritt der Zerfall der quaternären Base ein: der Kohlenwasserstoff geht über und daneben Trimethylamin und *des*-Dimethylgranatanin, das ungefähr aus der Hälfte des Ammoniumoxydhydrates unter Abspaltung von Methylalkohol zurückgebildet wird. Nach dem Neutralisiren des Destillates mit verdünnter Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff in einem kleinen Tropftrichter gesammelt und kurz über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute an dem Rohproduct, das beinahe rein ist, schwankte¹⁾ zwischen 8.1 g und 13.1 g; die regenerirte tertiäre Base diente uns ein zweites Mal zur erschöpfenden Methylierung. So erhielten wir aus 450 g Jodmethylat 97 g Kohlenwasserstoff, entsprechend 58.9 pCt. der Theorie.

Unter gewöhnlichem Druck lässt sich das Cyclooctadiën nicht destilliren; während es zu sieden beginnt, steigt das Thermometer auf 135—150°, sehr rasch aber und explosionsartig tritt Polymerisation ein zu einer gallertartigen Masse. Hingegen kann man den Kohlenwasserstoff reinigen durch Destillation im Vacuum über metallischem Natrium; er geht unter 16.5 mm Druck bei 39.5° als klares, leichtflüssiges Oel über und hinterlässt wenig festen Rückstand.

0.3125 g Sbst.: 1.0192 g CO_2 , 0.3131 g H_2O .

C_8H_{12} . Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 88.95, » 11.13.

Das specifische Gewicht, zu dessen Bestimmung ein frisch dargestelltes Präparat diente, ist sehr ähnlich dem des Cycloheptadiëns: $D_4^{20} = 0.889$.

¹⁾ Je nach der Reinheit des angewandten Jodmethylates, dem nach unserer Darstellung wechselnde Mengen von Methylgranataninjodmethylat beigemischt waren.

Das Cyclooctadien ist durch einen höchst penetranten Geruch ausgezeichnet, der an Cyclopentadien erinnert, aber unangenehmer und in grösster Verdünnung noch auffällig ist. Die Dämpfe rufen leicht Kopfschmerzen und Uebelkeit hervor. Der Kohlenwasserstoff entfärbt Kaliumpermanganat momentan in grosser Menge, reducirt aber nicht Silberlösung. In alkoholischer Lösung giebt er mit concentrirter Schwefelsäure orangegelbe Färbung. Reine und rauchende Salpetersäure wirken beftig ein und lösen ihn klar auf.

Das Cyclooctadien neigt ausserordentlich zur Polymerisation. Schon nach kurzem Stehen stellt die Flüssigkeit eine Lösung des bimolekularen Productes dar; bei starkem Abkühlen krystallisirt dieses aus, um bei Zimmertemperatur sich wieder zu lösen. In zwei bis drei Tagen verwandelt sich der Kohlenwasserstoff bei Zimmertemperatur in eine harte Masse, die zum grössten Theil aus krystallisiertem Dicyclooctadien besteht; bei der raschen Polymerisation in der Wärme hingegen entsteht fast zur Hälfte (1.8 g aus 4 g) höher molekulares Polymerisationsproduct.

Polymere Modificationen des Cyclooctadiens.

Das Dicyclooctadien reinigten wir zunächst durch Aufnehmen in alkoholfreiem Aether, der das übrige Polymerisationsproduct ungelöst lässt, und dann durch Umkrystallisiren aus Gasolin (vom Sdp. 30—50°) oder aus Aether. Da die Substanz sich in diesen wie auch in allen anderen organischen Solventien schon in der Kälte sehr leicht löst, mussten die Lösungen stark abgekühlt und die Krystalle schnell abgesaugt werden. Das Dicyclooctadien krystallisirt in Rosetten, die aus dünnen, zugespitzten Blättchen bestehen; es beginnt bei 106° zu erweichen und schmilzt bei 114°. An der Luft verharzt es rasch unter Sauerstoffaufnahme; dadurch wird ein kleiner Mindergehalt an Kohlenstoff erklärt, den die Analysen verschiedener Präparate ergaben.

0.1155 g Sbst.: 0.3728 g CO₂, 0.1147 g H₂O. — 0.1041 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.1046 g H₂O.

C₁₆H₂₄. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 88.01, 87.85, » 11.03, 11.16.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode:

0.1980 g Sbst. in Benzol 13.27 g: Depression 0.3220.

C₁₆H₂₄. Ber. M 216. Gef. M 231.7.

(C₈H₁₂)_x. Das mit Aether ausgelaugte Product der Polymerisation in der Hitze ging beim Kochen mit sehr viel Xylol unter Hinterlassung eines amorphen, weissen Rückstandes (7 pCt. des ätherunlöslichen Theils, mit einem Sauerstoffgehalt von fast 3 pCt.) in Lö-

sung und fiel beim Erkalten, viel reichlicher auf Zusatz von Aether, in Flecken aus, die beim Trocknen pulvrig wurden und bei starker Vergrößerung krystallinische Structur (Würfelchen) erkennen liessen. In den anderen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich; an der Luft verändert sie sich nicht, doch ist sie zufolge der Analyse unrein und weist einen noch erheblicheren Sauerstoffgehalt auf als das Dicyclooctadien. Schmilzt nicht bis 300°.

0.1985 g Sbst.: 0.6364 g CO₂, 0.1953 g H₂O.

(C₈H₁₂)_x. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 87.44, » 10.93.

Addition von Brom an Cyclooctadien.

Der Kohlenwasserstoff addirt Brom begierig; aber selbst bei der vorsichtigsten Behandlung mit Brom trat stets beträchtliche Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Demgemäss liess sich das Reactionproduct durch fractionirte Destillation in zwei Theile zerlegen, deren Einheitlichkeit zwar sehr zu bezweifeln ist, die aber die genaue Zusammensetzung des Cyclooctadiendibromids und des Bromcyclooctadiens aufwiesen. Sehr wahrscheinlich sind diese Bromide Gemische von Stereoisomeren, vielleicht auch von Stellungsisomeren.

Wir liessen zum Cyclooctadien (8 g), das mit der zehnfachen Menge alkoholfreien, trocknen Chloroforms verdünnt und auf -10° abgekühlt war, unter Ausschluss von Feuchtigkeit trocknes Brom (11.8 g = 2 At.-Gew.) in Chloroform (48 g) durch den Frankenstein'schen Rührer in etwa einer Viertelstunde zufließen und dunsteten dann rasch die Chloroformlösung unter vermindertem Druck ein. Das Gemisch der Bromide hinterblieb als grün gefärbtes Oel, das beim Destilliren viel theerigen Rückstand hinterliess und zwar desto mehr, je länger die Isolirung gedauert hatte; bei raschem Arbeiten betrug die Summe der Fractionen (10.3 g Dibromid und 2.1 g Monobromverbindung) 70 pCt. der Theorie.

Das Dibromid, C₈H₁₂Br₂, siedet unter 14 mm Druck bei 142—143° (Quecks. i. D.) als ein etwas opalisirendes Oel, das mit Aether, Chloroform und Benzol mischbar, aber in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Beim Aufbewahren färbt es sich unter starker Zersetzung dunkel.

0.1786 g Sbst.: 0.2501 g AgBr (nach Carius).

C₈H₁₂Br₂. Ber. Br 59.70. Gef. Br 59.59.

Das Brom-cyclooctadien geht unter einem Druck von 17 mm bei 93.5—94.5° (Quecks. i. D.) als wasserklares, ziemlich leichtflüssiges Oel über, das sich mit organischen Solventien in jedem Verhältniss mischt.

0.1152 g Subst.: 0.1153 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{11}Br$. Ber. Br 42.78. Gef. Br 42.58.

Beide Bromide besitzen süßlichen Geruch und rufen auf der Haut starke Reizempfindung hervor. Sie entfärben Permanganat momentan.

Einwirkung von Chinolin auf die Bromide.

Die Bromide spalten beim Erwärmen mit Chinolin leicht Bromwasserstoff ab; wir erhitzen sie mit trockenem Chinolin, und zwar mit dem Vier- bis Fünf-Fachen der berechneten Menge eine Stunde lang auf 120—130° und destillierten dann den gebildeten Kohlenwasserstoff in eine Vorlage mit verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Waschen und Trocknen mit Chlorcalcium liess sich das Reactionsproduct unter vermindertem und auch unter gewöhnlichem Druck unverändert destilliren.

Die verschiedenen Präparate von Kohlenwasserstoff, die so gewonnen waren, gleichgültig aus welchem der Bromide, erwiesen sich recht verschieden von dem Cyclooctadien und stimmten untereinander in allen Merkmalen überein. Sie zeigten im Gegensatz zum Octadien gar keine Neigung zur Polymerisation weder beim Aufbewahren noch beim Erhitzen, erlitten aber Verharzung beim Stehen an der Luft. Den Siedepunkt beobachteten wir unter 15.5 mm Druck bei 35—36°, unter 49—50 mm bei 57—57.5°; unter gewöhnlichem Druck (715 mm) ging der Kohlenwasserstoff zwischen 133—135° (Quecks. i. D.) über. Das specifische Gewicht eines aus dem Gemisch der beiden Bromide gewonnenen Präparates fanden wir erheblich höher als das des Diens, nämlich $D_4^{20} = 0.912$, sehr ähnlich dem specifischen Gewicht des Cycloheptatriens. Total verschieden war der Geruch des neuen Kohlenwasserstoffs von dem des Cyclooctadiens, angenehm süßlich und stark an Tropiliden erinnernd. In den übrigen Merkmalen stimmen die beiden Kohlenwasserstoffe überein, so in der totalen Unbeständigkeit gegen Permanganat und in der Orangefärbung der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure. Mit Alkalimetall war keine Salzbildung, mit Diazobenzol keine Kuppelung zu beobachten.

Obwohl nach den Eigenschaften ein neuer, wohlcharakterisirter Kohlenwasserstoff vorzuliegen schien, stimmte von zahlreichen Analysen keine scharf genug für eine einheitliche Verbindung. Die Werthe lagen in allen Fällen zwischen den für Dien und Trien berechneten, ein Gemisch anzeigend. Die Präparate für die nachstehenden Analysen sind folgendermaassen bereitet worden:

- a) aus Gemischen von reinem Dibromid und Bromcyclooctadien,
- b) aus reinem Dibromid,
- c) aus reiner Monobromverbindung,

d) du ch Einwirkung von 4 Atomgew. Brom auf das Cyclooctadien, Eindampfen der Chloroformlösung und Erhitzen des zurückbleibenden Rohproductes mit Chinolin.

a) 0.2337 g Sbst.: 0.7693 g CO₂, 0.2158 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 0.4791 g CO₂, 0.1347 g H₂O. — b) 0.1885 g Sbst.: 0.6187 g CO₂, 0.1684 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 0.4691 g CO₂, 0.1267 g H₂O. — c) 0.2378 g Sbst.: 0.7815 g CO₂, 0.2240 g H₂O. — d) 0.2496 g Sbst.: 0.8258 g CO₂, 0.2284 g H₂O.

C₈H₁₂. Ber. C 88.89, H 11.11.

C₈H₁₀. » » 90.56, » 9.44.

Gef. C a) 89.78, 89.91, b) 89.52, 89.40, c) 89.63, d) 90.23.

» H a) 10.26, 10.30, b) 9.93, 9.84, c) 10.47, d) 10.17.

Bildung von Cyclooctatrien nach der Methode der erschöpfenden Methylierung.

Als Ausgangsmaterial diente das Gemenge isomerer Basen von der Zusammensetzung des Dimethylaminocyclooctadiens, wie es bei der Einwirkung von Dimethylamin auf das Rohproduct der Bromaddition an Octadien resultirte.

Wir erhielten aus 44.8 g Kohlenwasserstoff mit zwei Atomen Brom 111.5 g Bromidgemisch und erhitzen dasselbe in Einschmelzröhren in Portionen von 8—10 g mit 5 Mol.-Gew. Dimethylamin in Form einer 25—30-procentigen Benzollösung fünf Stunden lang auf 130—140°. Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Säure ausgeschüttelt¹⁾, die wässrige Lösung der Aminalsalze mit Aether gewaschen und daraus mit Kali unter Kühlung die Basen in Freiheit gesetzt. Bei ihrer wiederholten Fractionirung im Vacuum gingen 10.8 g zwischen 64—79° unter 11 mm Druck über²⁾ und wurden, da sie die erwartete Zusammensetzung C₈H₁₁.N(CH₃)₂ aufwiesen, ohne weitere Reinigung auf Kohlenwasserstoff verarbeitet.

0.1862 g Sbst.: 0.5397 g CO₂, 0.1883 g H₂O.

C₁₀H₁₇N. Ber. C 79.47, H 11.26.

Gef. » 79.05, » 11.24.

Die Base löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, und die Lösung giebt beim Erwärmen eine milchige Trübung. Gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung ist sie unbeständig. Einheitlich ist die Fraction keineswegs. Die Untersuchung ihrer Salze liess erkennen, dass zwei isomere Verbindungen zu ungefähr gleichen Theilen gemischt vorlagen. Mit Jodmethyl erhielten wir ein in Alkohol schwer, in

¹⁾ Die abgehobene benzolische Schicht enthält ungesättigten Kohlenwasserstoff und 20.2 g eines Gemenges von Monobrom- und Dibrom-Verbindung.

²⁾ Ausserdem 8.5 g höher siedende Base (110—127°), die bei erschöpfender Methylierung gar keinen Kohlenwasserstoff entstehen liess.

Chloroform ziemlich schwer lösliches, sowie ein in Alkohol, Wasser und Chloroform spielend lösliches, sehr hygroskopisches Jodmethylat. Bei der Destillation der Hydroxyde entsteht aus Ersterem wohl etwas sauerstoffhaltiges Oel, aber kein Kohlenwasserstoff, hingegen aus Letzterem das Cyclooctatriën im Zustand annähernder Reinheit, in dessen in schlechter Ausbeute (etwas über 1 g neben 1.5 g zurückgebildeter Base aus 8.1 g Jodmethylat).

Der Kohlenwasserstoff destillirte unter 13 mm Druck zwischen 36—40° und zeigte alle Merkmale, die oben bei dem Product der Chinolinreaction angeführt worden sind.

0.1822 g Sbst.: 0.6010 g CO₂, 0.1573 g H₂O.

C₈H₁₀. Ber. C 90.56, H 9.44.

Gef. » 89.96¹⁾, » 9.59.

Gegen Permanganat ist das Cyclooctatriën unbeständig, es reducirt aber ammoniakalische Silberlösung selbst in der Wärme nicht. Brom wirkt heftig ein unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Mit Alkohol-Schwefelsäure-Mischung entsteht langsam eine tiefgelbe Färbung, die auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure intensiv weinroth wird.

342. Richard Willstätter und Hans Veraguth:

Ueber einige Derivate des Pseudo-pelletierins.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. Mai 1905.)

In der voranstehenden Mittheilung haben wir ein Cyclooctadiën beschrieben, das aus dem Granatbaumalkaloïd Pseudopelletierin erhalten worden ist. Im Folgenden soll über den Weg zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs und über einige Verbindungen der Granatanreihe berichtet werden, die wir beim Ausprobiren unserer Methode untersuchen mussten.

¹⁾ Der Werth für Kohlenstoff war zu niedrig, da bei der Verbrennung im Glaskügelchen ein leichter Anflug von schwer verbrennlicher Kohle zurückblieb. Nach Schluss der Analyse wurde die Kugel zertrümmert und eine Ergänzungsbestimmung damit ausgeführt. Der Gesamtwert: 0.6085 g CO₂ entsprechend 91.08 pCt. C ist etwas zu hoch gefunden worden, da er mit 9.59 pCt. H eine Summe von 100.67 ergibt.