

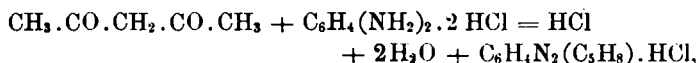
**134. Johannes Thiele und Gerhard Steimmig:
Über siebengliedrige Ringe aus β -Diketonen und *o*-Diaminen.**

[Vorläufige Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 27. Februar 1907.)

Bringt man *o*-Diamine in saurer Lösung mit Acetylaceton zusammen, so entsteht in der Kälte momentan eine intensiv violette Färbung, welche geradezu als Reaktion auf die Komponenten benutzt werden kann, und falls die Lösung nicht stark verdünnt ist, scheiden sich bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure Chlorhydrate von schwarzvioletter Farbe aus, aus denen sich durch Natronlauge farblose Basen isolieren lassen. Etwas schwieriger reagiert Benzoylaceton in gleicher Weise, noch schwieriger nach Versuchen von Hrn. Cox Dibenzoylmethan.

Wir haben bis jetzt die Verbindungen aus Acetylaceton und Benzoylaceton mit *o*-Phenylendiamin etwas näher untersucht, die Chlorhydrate entstehen z. B. nach der Gleichung



und die daraus erhaltenen Basen sind ebenfalls sauerstofffrei.

Base $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ aus Acetylaceton und *o*-Phenylendiamin.

Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Man löst 10,8 g *o*-Diamin in sehr gelinder Wärme in 40 ccm Alkohol und 15 ccm Eisessig und versetzt mit 10 g Acetylaceton. Die tief violette Flüssigkeit wird nach einigen Minuten mit 200 ccm Wasser und einigen Eisstücken verdünnt. Auf Zusatz von 40 ccm rauchender Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat in feinen, fast schwarzen Nadelchen nahezu quantitativ aus, die, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, fast völlig rein sind. Ausbeute 90—95 % der Theorie. Zur völligen Reinigung kann man das Salz im 12-fachen Gewicht Wasser von 50° lösen und durch rasches Abkühlen oder viel vollständiger durch Salzsäure wieder abscheiden, in welcher es äußerst schwer löslich ist. Das Krystallwasser wird im Exsiccator abgegeben und an der Luft rasch wieder aufgenommen.

0.4742 g Sbst.: Verlust über H_2SO_4 0.0697 g. — 0.2938 g Sbst.: 28.8 ccm N (15°, 762 mm). — 0.5095 Sbst.: 0.2997 AgCl. — 0.2713 g Sbst.: 0.1750 g H_2O , 0.5347 g CO_2 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 53.95, H 7.00, H_2O 14.73, N 11.48, Cl 14.49.
Gef. » 53.75, » 7.17, » 14.71, » 11.51, » 14.55.

Das Salz ist mit intensiv violetter Farbe in Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erhitzen mit Wasser spaltet es sich sehr leicht unter

Bildung von Methyl-benzimidazol und Aceton¹⁾, mit Phenylhydrazin entsteht in wenigen Augenblicken in der Kälte *o*-Diaminsalz und Dimethyl-phenyl-pyrazol, der siebengliedrige Ring, der in dem Chlorhydrat enthalten sein muß, ist also äußerst unbeständig. In rauchender Salzsäure oder in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Chlorhydrat farblos auf, beim Verdünnen mit Wasser kommt die violette Farbe wieder. Suspensiert man es in rauchender Salzsäure und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so verwandelt es sich in ein weißes Salz, offenbar mit 2HCl, welches beim Abfiltrieren augenblicklich wieder violett wird.

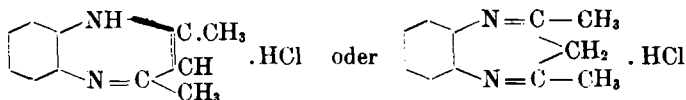
Base $C_{11}H_{12}N_2$. Gießt man die Lösung des violetten Chlorhydrates in überschüssige Natronlauge, so scheidet sich aus der völlig farblosen Flüssigkeit nach kurzer Zeit eine krystallinische Base aus, welche, aus Äther krystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 131—132° bildet.

0.2342 g Sbst.: 0.6610 g CO_2 , 0.1528 g H_2O . — 0.3142 g Sbst.: 44.5 ccm N (12.6°, 740 mm). — 0.4466 g Sbst. in 17.0 g Aceton: Siedepunkterhöhung 0.275°.

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76.67, H 7.02, N 16.31, M 172.2.
Gef. » 76.97, » 7.25, » 16.31, » 165.0.

Die Base ist viel beständiger als ihr Chlorhydrat, mit Säuren gibt sie sofort wieder violette Salze.

Dem Chlorhydrat kann nach Entstehung und Verhalten wohl nur eine der Formeln



zukommen und es ist durchaus anzunehmen, daß die farblose Base und ihre gefärbten Salze sich im Sinne dieser Formeln von einander unterscheiden. Es wird dies auch dadurch wahrscheinlich, daß Ammoniak aus den Salzen eine halbfeste, dunkle Base ausfällt, die erst allmählich in die farblose Base übergeht.

Das Chlorhydrat aus Benzoylacetone und *o*-Phenylendiamin hat ganz ähnliche Eigenschaften, wie das aus Acetylacetone. Es hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl + 3H_2O$; durch Kochen seiner Lösung

¹⁾ Vergl. die Zersetzung des *o*-Amidophenyl-imido-crotonsäureesters. Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte **12**, 951 [1879]; Hinsberg und Köller, diese Berichte **29**, 1497 [1896].

liefert es Methylbenzimidazol und Acetophenon neben Phenylbenzimidazol und Aceton. Die aus dem salzsauren Salz dargestellte Base ist ebenfalls farblos (Schmp. 87—88°) und hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$.

**135. Richard Willstätter und Hans Veraguth:
Zur Kenntnis der Cyclooctanreihe.**

[II. Mitteilung.]¹⁾

[Aus dem chem. Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 25. Februar 1907.)

Cyclooctadiene und Cyclooctan.

Durch den Abbau des Granatbaumalkaloides Pseudopelletierin nach Hofmanns Methode sind wir vor kurzem zu einigen Derivaten des Cyclooctans gelangt, unter denen namentlich das sehr reaktionsfähige Cyclooctadien Interesse verdient. Die eingehendere Untersuchung dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs hat nun zu zwei weiteren Kohlenwasserstoffen von der Formel C_8H_{12} und zur Stammsubstanz, dem Cyclooctan, geführt.

Daß der beschriebene Kohlenwasserstoff zwei Äthylenbindungen enthält, findet Bestätigung bei der Addition von Bromwasserstoff: er gibt ein gesättigtes Dihydrobromid. Es war ein verlockender Gedanke, auf diese Verbindung die schöne Abbaumethode anzuwenden, die A. von Baeyer und V. Villiger²⁾ für die Terpene geschaffen haben, und so zu Cyclooctatetraen zu kommen. Aber leider reagiert das Hydrobromid zu träge mit Brom; auch bei wochenlanger Einwirkung und Anwendung von Überträgern wird es nicht perbromiert, sondern nimmt nur zwei Atome Brom auf.

Dem Dihydrobromid des Cyclooctadiens läßt sich durch Erhitzen mit Ätzalkali oder Chinolin der Bromwasserstoff entziehen, und man kommt wieder zu einem doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{12} vom Siedepunkt 143—144°. Während das erste Cyclooctadien sich durch die größte Unbeständigkeit auszeichnet und sich geradezu explosionsartig polymerisiert, ist das Isomere sehr beständig. Weder bei langem Aufbewahren noch beim Kochen erleidet es Polymerisation. Das erste Cyclooctadien riecht unangenehm und durchdringend, das zweite angenehm und milde; hinsichtlich der Addition von Brom-

¹⁾ Erste Mitteilung: Diese Berichte **38**, 1975 [1905].

²⁾ Diese Berichte **31**, 1401 und 2067 [1898]; **32**, 2429 [1899].