

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.

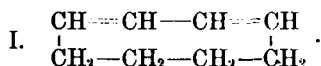
Daß der beschriebene Kohlenwasserstoff zwei Äthylenbindungen enthält, findet Bestätigung bei der Addition von Bromwasserstoff: er gibt ein gesättigtes Dihydrobromid. Es war ein verlockender Gedanke, auf diese Verbindung die schöne Abbaumethode anzuwenden, die A. von Baeyer und V. Villiger²⁾ für die Terpene 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-

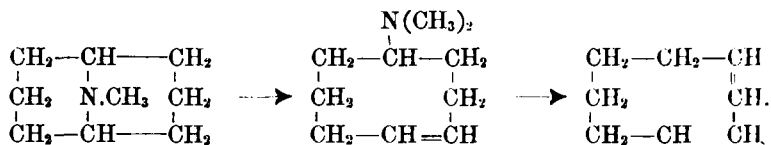
¹⁾ Erste Mitteilung: Diese Berichte **38**, 1975 [1905].

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

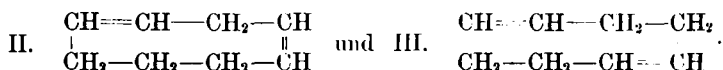
wasserstoff stimmen beide überein. Der Vergleich macht es sehr wahrscheinlich, daß der erste Kohlenwasserstoff, der in den Merkmalen an Cyclopentadien erinnert, wie dieses konjugierte Doppelbindungen ($\Delta^{1,3}$) enthält nach der Formel I:



In dieser Annahme findet die Neigung zur Polymerisation ihre Erklärung. Bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs ist dieselbe Wanderung der Doppelbindungen in die konjugierte Stellung anzunehmen, wie bei der Bildung von Cycloheptadien¹⁾ aus Tropan, und wie sie J. Thiele²⁾ bewiesen hat bei dem Abbau von Piperidin zum Piperilen:



Außerdem sind noch zwei Cyclooctadiene ($\Delta^{1,4}$ und $\Delta^{1,5}$) (abgesehen von der Verbindung mit Allenbindung) möglich, gemäß den Formeln:



Welcher von den Formeln II und III nun das zweite Dien entspricht, ist unsicher; es ist auch nicht ausgeschlossen, daß es ein Gemisch zweier Cyclooctadiene mit sehr ähnlichen Eigenschaften ist. Wir schlagen vor, da die Stellung der Doppelbindungen noch nicht direkt zu bestimmen ist, das schon beschriebene Cyclooctadien mit α , das neue mit β zu bezeichnen.

Es war nicht überflüssig zu zeigen, daß diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe wirklich den Kohlenstoffachtring enthalten, über dessen Beständigkeit noch sehr wenig bekannt ist. In dem heterocyclischen Ausgangsmaterial, dem Granatbaumalkaloid, liegt allerdings sicher ein Cyclooctanon mit einer Stickstoffbrücke vor. A. Piccinini³⁾ hat dies bewiesen, indem er den schrittweisen Abbau des Tropins zur Pimelinsäure auf die Granataniureihe übertrug und so das Pseudopelletierin in Korksäure umwandelte. Aber es könnte in einer Phase auf dem weiten Wege vom Alkaloid zum α - und namentlich zum

¹⁾ R. Willstätter, Ann. d. Chem. **317**, 211 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. **319**, 226 [1901].

³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**, 1, 392 [1899] und Gazz. Chim. Ital. **29**, II, 104 [1899].

β -Cyclooctadien eine Umlagerung vorkommen. Es hat sich indessen gezeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Nach der schönen Methode von P. Sabatier und J. B. Senderens¹⁾ läßt sich β -Cyclooctadien glatt reduzieren. Der hydrierte Kohlenwasserstoff besitzt die Zusammensetzung C_8H_{16} und ist gegen Permanganat beständig; er siedet zwischen 145° und 148° . Bei der Oxydation mit Salpetersäure, also nach dem Verfahren, mittelst dessen W. Markownikoff²⁾ sowie O. Aschan³⁾ Cyclohexan in Adipinsäure übergeführt haben, entsteht reichlich Korksäure. Man erhält die Säure leicht rein und sogar in besserer Ausbeute als Adipinsäure in dem vorbildlichen Falle. In der Mutterlauge des Hauptproduktes findet sich aber eine niedriger schmelzende, sehr leicht lösliche Säure, indessen in so geringer Menge, daß wir sie nicht völlig rein erhalten konnten. Nach seinen Eigenschaften scheint dieses Nebenprodukt, das annähernd die Zusammensetzung einer Pimelinsäure besitzt, β -Methyladipinsäure zu sein.

Die Bildung der Korksäure macht es gewiß, daß der gesättigte Kohlenwasserstoff wirklich den Ring von acht Kohlenstoffatomen enthält, und der Beweis gilt auch für die ganze Reihe von Verbindungen, denen wir auf dem Wege vom Alkalaloid bis zum Cyclooctan begegnet sind. Der Achtring zeigt also gar nicht geringe Beständigkeit.

Das Cyclooctan selbst fordert aber noch eine genauere Untersuchung⁴⁾. Bei mehrmaliger Destillation schieden wir unser Präparat in zwei Fractionen, die bei $145.3\text{--}146.3^\circ$ und bei 146.3° bis gegen 148° aufgefangen wurden. Der niedriger siedende Anteil krystallisierte nicht, die zweite Fraction krystallisierte leicht und schmolz bei $9.5\text{--}11.5^\circ$. In der Zusammensetzung und bei der Oxydation stimmten beide Fractionen überein und zwar in der Bildung von Haupt- und Nebenprodukt. Es muß noch dahingestellt bleiben, ob die niedriger siedenden Anteile eine Beimischung enthalten haben; in der krystallisierenden Fraction lag sicher reines Cyclooctan vor.

Übergang in Naphthalin.

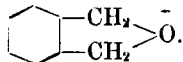
Eine eigentümliche Bildung von Naphthalin findet beim Erhitzen des Cyclooctadiendihydrobromids mit Chinolin statt. Während bei etwa 200° glatt β -Cyclooctadien gebildet wird, entsteht bei höherer Temperatur eine starke Beimischung höher siedender Kohlenwasser-

¹⁾ Compt. rend. **132**, 210, 566, 1254 [1901] und **134**, 1127 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **302**, 1, 24 [1898]. ³⁾ Diese Berichte **32**, 1769 [1899].

⁴⁾ Äußere Umstände haben uns dazu genötigt, diese Arbeit abzubrechen. Ich beabsichtige indessen, demnächst mit einer ausreichenden Materialmenge die Untersuchung des Cyclooctans wieder aufzunehmen. Willstätter.

stoffe: aus dem Nachlauf des Cyclooctadiens kristallisierte Naphthalin. Eine ganz ähnliche Beobachtung machten wir bei der Reaktion von *o*-Xylylenbromid mit Chinolin. An Stelle des zu erwartenden bicyclischen Kohlenwasserstoffs C_8H_6 erhielten wir auch hier in geringer Ausbeute Naphthalin. Aber nur beim Erhitzen mit Chinolin; mit Ätzkali entstand das noch nicht bekannte *o*-Xylylenoxyd,



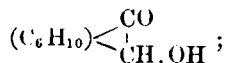
Es ist zweifelhaft, ob das Kohlenwasserstoffgerüst der angewandten Bromide oder des Chinolins das Naphthalinmolekül gebildet hat.

Bicycloocten.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff gibt das α -Cyclooctadien kein einheitliches Additionsprodukt. Dem gebildeten Dihydrobromid war stets ein gesättigtes Monohydrobromid von der Zusammensetzung $C_8H_{12}Br$ beigemischt, das sich durch fraktionierte Destillation rein abtrennen ließ. Es lieferte beim Erhitzen mit Chinolin ein neues Isomeres des Cyclooctadiens vom Siedepunkt 138—139°. Dieser Kohlenwasserstoff enthält nur eine einzige Doppelbindung, er verbindet sich mit einem Molekül Bromwasserstoff wieder zu dem Hydrobromid, woraus er entstanden war. Nach der Nomenklatur, die A. von Baeyer¹⁾ vorgeschlagen hat, ist dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff als Bicycloocten zu bezeichnen; für seine Konstitution liegen, wenn man vom Ort der Doppelbindung absieht, drei Möglichkeiten vor, die nach A. von Baeyer durch die »Charakteristik« [015] oder [024] oder [033] ausgedrückt werden.

Es ist wahrscheinlicher, daß die Brückenbildung schon bei der Destillation von *des*-Trimethylgranataninammoniumhydroxyd eingetreten ist, als daß erst beim Aufbewahren oder beim Behandeln mit Bromwasserstoff das Cyclooctadien sich zum Teil isomerisiert. Das Verhältnis zwischen Monohydro- und Dihydrobromid aus dem α -Cyclooctadien war nämlich fast konstant 1 : 6 und änderte sich nicht, wenn der Kohlenwasserstoff vor der Addition einige Zeit aufbewahrt wurde. Aus β -Cyclooctadien entstand lediglich Dihydrobromid.

Bei der gelinden Oxydation mit Perinanganat verwandelte sich das Bicycloocten in ein schön kristallisierendes α -Oxyketon von der Formel:

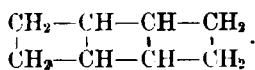


oxydiert man dieses mit Chromsäure weiter, so wird eine kristallisierende Säure gebildet, von der einstweilen nur angegeben werden

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3771 [1900].

kann, daß sie von den beiden Hexahydrophthalsäuren verschieden ist. Die Konstitution des Bicyclooctens bleibt also noch unbestimmt.

Die Bildung des bicyclischen Kohlenwasserstoffs bietet besonderes Interesse im Hinblick auf eine Untersuchung von O. Doebner¹⁾ über die Umwandlung ungesättigter Säuren der Sorbinsäurereihe in cyclische Kohlenwasserstoffe. Doebner hat beim Erhitzen von β -Vinylacrylsäure mit Bariumhydroxyd einen Kohlenwasserstoff C_8H_{12} erhalten, den er als ein Cyclooctadien ansprach. Gegen diese Auffassung waren Bedenken geltend zu machen, da der Kohlenwasserstoff von Doebner gegen Brom und Permanganat indifferent ist; im Hinblick darauf haben wir die Ansicht geäußert²⁾, er müsse ein dreifaches Ringsystem enthalten. Dieser Auffassung hat sich in jüngster Zeit Doebner³⁾ angeschlossen, er nennt den gesättigten Kohlenwasserstoff Tricyclooctan und schlägt dafür folgende Formel vor, in der freilich für den Ort der Brückenbindungen kein Beweis gegeben ist:



Zwischen den Cyclooctadienen und dem Tricyclooctan füllt nun das isomere Bicycloocten eine Lücke aus, und es zeigt, daß im Kohlenstoffachtring die Umwandlung einer Äthyleubindung in eine Brückenbindung in der Tat vorkommt.

Experimenteller Teil.

Dihydrobromid des α -Cyclooctadiens, $C_8H_{14}Br_2$.

Als Ausgangsmaterial dienten 233 g Methylgranataninjodmethylat. Da bei der Destillation des entsprechenden Hydroxydes fast die Hälfte vom bicyclischen Amin zurückgebildet wird, war es zweckmäßig, für den weiteren Abbau das *des*-Dimethylgranatanin auf Grund der Leichtlöslichkeit seines Jodmethylats rein abzutrennen. Das Gemisch von Methyl- und *des*-Dimethylgranatanin wurde mit der achtfachen Menge Sprit verdünnt und mit Jodmethyl bearbeitet. Methylgranataninjodmethylat fiel rein und fast vollständig aus (101.5 g), während die Mutterlauge das früher beschriebene⁴⁾ *des*-Dimethylgranataninjodmethylat (106 g) hinlänglich rein gelöst hielt. Aus diesem erhielten wir durch einmalige Destillation des Hydroxyds 25 g Kohlenwasserstoff (d. i. ca. 64 % der Theorie); die Ausbeute erhöhte sich um weitere 24 g beim Aufarbeiten der in den beiden Phasen des Abbaus regenerierten tertiären Basen.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2129 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 1976 [1905].

³⁾ Diese Berichte **40**, 146 [1907].

⁴⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte **38**, 1988 [1905].

Jede Portion frisch dargestellten α -Cyclooctadiens wurde sofort nach der Isolierung in das $2\frac{1}{2}$ -fache der theoretisch erforderlichen Menge von Eisessig-Bromwasserstoff bei -10° eingetragen. Die Addition verlief in 48 Stunden quantitativ, so daß eine Probe des Bromids gegen Permanganat vollkommen beständig war. Die Eisessiglösung, aus der sich ein Teil des Reaktionsproduktes als dunkelgefärbtes Öl abgeschieden hatte, wurde auf Eis gegossen und das ölige Bromid mit Äther aufgenommen. Nachdem die erhaltene Lösung des öfteren mit Eiswasser und sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden war, dampften wir sie unter vermindertem Druck ein und unterwarfen das Gemisch der Bromide einer sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum. Dies erwies sich als einzige Möglichkeit zur Absonderung des Dihydrobromids von dem zugleich gebildeten Monohydrobromid des bicyclischen Kohlenwasserstoffs. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Bromide sind beinahe übereinstimmend, nur bei Alkohol und Holzgeist fanden wir einen Unterschied. Darin ist das Dihydrobromid zwar bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich, aber bei starker Abkühlung scheidet es sich größtenteils aus, namentlich auf Zusatz von sehr wenig Wasser. Hingegen bleibt das Bromid $C_8H_{13}Br$ auch in 95-proz. Alkohol bei sehr tiefer Temperatur gelöst. Eine Trennung ermöglichte indessen dieses Verhalten wider Erwarten nicht.

Das Verhältnis, in dem die beiden Bromide auftraten, war bei allen Versuchen fast das nämliche: auf 1 Teil Monobromid trafen ca. 6 Teile Dibromcyclooctan. Beispielsweise lieferte die Destillation von 80 g Bromidgemisch folgende Fractionen: unter 12—12.5 mm Druck zwischen $80-88^\circ$: 10.9 g $C_8H_{13}Br$, $88-142^\circ$: 4.0 g, $142-146.5^\circ$: 2.2 g, $146.5-149^\circ$: 59.7 g $C_8H_{14}Br_2$.

Das Dihydrobromid des α -Cyclooctadiens ist ein etwas dickflüssiges, süßlich riechendes Öl, mischbar mit Äther, Chloroform, Aceton, Galsolin, Eisessig usw.; Sdp. $150-151^\circ$ (korr.) unter 12.5 mm Druck. $D_4^{20} = 1.662$. Es zeigt eine ganz außerordentliche Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff; frisch destilliert, ist die Substanz farblos, beim geringsten Luftzutritt nimmt sie von der Oberfläche aus hellrosa Färbung an, die sich allmählich zu dunklem Stahlblau vertieft. Dann fluoresciert das Öl und zeigt rotviolette Oberflächenfarbe.

0.1117 g Sbst.: 0.1551 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{14}Br_2$. Ber. Br 59.26. Gef. Br 59.09.

Auch das β -Cyclooctadien verbindet sich mit zwei Molekülen Bromwasserstoff; das Additionsprodukt stimmt in seinen Merkmalen überein mit dem Dihydrobromid aus α -Cyclooctadien.

Tetrabrom-cyclooctan, $C_8H_{12}Br_4$.

Das beschriebene Hydrobromid reagierte mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod oder Eisen nur recht träge und nahm auch bei 3—4 Wochen andauernder Einwirkung wenig Brom auf, nämlich nur annähernd die für 2 Atome Brom berechnete Menge. Wurde dann das Bromierungsprodukt gemäß dem Verfahren des Abbaus nach A. von Baeyer und P. Villiger¹⁾ bei niedriger Temperatur mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reduziert, so lieferte es ein Gemenge ungesättigter, übrigens noch halogenhaltiger Produkte.

Das Produkt der Bromierung des Dihydrobromids war sirupös; beim Abkühlen in konzentrierter, ätherischer Lösung ließ es ein einheitliches Tetrabromderivat des Cyclooctans auskrystallisieren, und zwar ein Fünftel; der überwiegende Anteil aber, vielleicht ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen, war nicht krystallisiert zu erhalten.

Das krystallisierende Tetrabromid bildet lange, zugespitzte Prismen vom Schmp. 132.5° . Es ist in 10—12 Teilen heißen Alkohols löslich, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Essigester, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in Gasolin. Gegen Permanganat ist es im Sinne der von Baeyerschen Reaktion beständig.

0.1615 g Sbst.: 0.1329 g CO_2 , 0.0399 g H_2O . — 0.1561 g Sbst.: 0.2753 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{12}Br_4$. Ber. C 22.43, H 2.83, Br 74.74.
Gef. » 22.44, » 2.74, » 75.09.

Die beiden Cyclooctadiene lieferten uns beim Addieren von Brom nicht diese schöne Bromverbindung, sondern sirupöse Produkte.

 β -Cyclooctadien, C_8H_{12} .

Der neue Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Dihydrobromid des α -Cyclooctadiens beim Erhitzen mit Aetzkali oder mit Chinolin. Bei der Einwirkung von pulverförmigem Ätzkali (24 g für 10 g Bromid) trat die Reaktion bei 195 — 200° ein; wir erhitzten zwei Stunden auf diese Temperatur und erhielten dann den Kohlenwasserstoff (2.5 g aus 10 g Bromid) noch nicht ganz bromfrei neben einer beträchtlichen Menge von schmierigen Produkten. Reiner wird das Cyclooctadien bei nicht zu hohem Erhitzen mit der fünffachen Menge Chinolin gewonnen. Wir ließen die Einwirkung dreiviertel Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 195 — 200° und noch 15 Minuten bei 220° andauern; dann wurde der Kohlenwasserstoff abdestilliert und dabei die Ölbadtemperatur soweit gesteigert, daß ein Teil vom Chinolin mit überging. Nach

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1401 [1898].

dem Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, Waschen und Trocknen mit Chlorcalcium, sowie mit Natrium destillierten wir den Kohlenwasserstoff unter gewöhnlichem Druck und erhielten die Hauptfraktion bromfrei in einer Ausbeute von 11.4 g aus 45 g Hydrobromid (d. i. ca. 63 % der Theorie).

0.1291 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

C₈H₁₂. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. > 88.96, > 10.93.

Von dem früher beschriebenen (α -)Cyclooctadien unterscheidet sich das neue Isomere einmal durch den viel milderem, nicht unangenehmen Geruch; die α -Verbindung ist in der geringsten Menge an dem merkwürdig penetranten, an Phosphorwasserstoff erinnernden Geruch leicht zu erkennen. Das α -Octadien riecht ähnlich wie Cyclopentadien, β ähnlich dem Tropoliden. Ein Hauptunterschied besteht ferner in der Beständigkeit des β -Kohlenwasserstoffs; während sich α -Cyclooctadien rapid und oft explosionsartig polymerisiert, erleidet β weder bei monatelangem Aufbewahren eine Veränderung, noch beim andauernden Erhitzen zum Kochen. Das β -Cyclooctadien ist farblos, leichtflüssig, stark lichtbrechend; es siedet bei 143—144° (korr.); $D_4^0 = 0.887$. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Kohlenwasserstoff intensive Orangefärbung; er reduziert Permanganat energisch und addiert Brom momentan.

Die Zahl für die Dichte des α -Cyclooctadiens, die in unserer ersten Mitteilung angegeben wurde = 0.889, dürfte eine Korrektur erfordern. Nach dem konstanten Verhältnis (1:6) zu urteilen, in dem das Monohydrobromid des bicyclischen Kohlenwasserstoffs das Cyclooctadiendihydrobromid begleitet, kann das rohe α -Cyclooctadien eine Beimischung von ca. 22% des schwereren bicyclischen Isomeren enthalten¹⁾. Für den reinen α -Kohlenwasserstoff würde sich mit dieser Annahme berechnen $D_4^0 = 0.884$.

Bildung von Naphthalin aus Cyclooctadien-dihydrobromid.

Wenn bei der Behandlung des Dihydrobromids mit Chinolin die Temperatur zu hoch gesteigert wird, so weist das entstehende Cyclooctadien eine starke Beimischung höher siedender Kohlenwasserstoffe auf. 23 g Dihydrobromid erhitzen wir zwei Stunden lang mit 95 g Chinolin auf eine Ölbadtemperatur von 250—270°, die dann beim Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs auf 300° gesteigert wurde. Die Aus-

¹⁾ Zur Reinigung kann das höchst unbeständige α -Dien nur rasch im Vakuum destilliert werden; dabei kann es natürlich der bicyclische Kohlenwasserstoff begleiten, da er im Siedepunkt nicht viel differiert.

beute betrug 6.5 g, aber nur die Hälfte ging beim richtigen Siedepunkt über; aus dem Nachlauf krystallisierte Naphthalin (nach der Reinigung 0.2 g), das durch den Schmelzpunkt (79°), die Analyse und die Merkmale seiner Nitroverbindung identifiziert wurde.

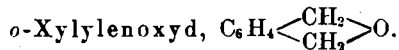
0.0801 g Sbst.: 0.2744 g CO₂, 0.0436 g H₂O.

C₁₀H₈. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 93.43, » 6.05.

Bildung von Naphthalin aus *o*-Xylylenbromid.

50 g Xylylenbromid wurden mit 200 g Chinolin anderthalb Stunden lang auf 180°, dann eben so lange auf 260—270° erhitzt¹⁾; hierauf destillierten wir aus der zähflüssig gewordenen, gelbbraunen Masse bei ungefähr derselben Badtemperatur die flüchtigen Anteile in eine Vorlage mit verdünnter Schwefelsäure. Im Kolben blieb eine intensiv gefärbte, asphaltartige Masse zurück. Die Ausbeute an Destillat war gering. Es war bromfrei und erstarrte krystallinisch. Durch Anrühren mit Gasolin und Abpressen isolierten wir 1.4 g Naphthalin, das nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt und Siedepunkt zeigte und überdies das Nitroderivat von bekannten Eigenschaften gab.



Bei 6—7-stündigem Erhitzen von 50 g Xylylenbromid mit pulverigem Ätzkali (90 g) entstand in schlechter Ausbeute eine bromfreie Flüssigkeit, die sich durch Destillation mit Wasserdampf von der großen Menge harziger Reaktionsprodukte leicht in ganz reinem Zustande abtrennen ließ. Diese Substanz — ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von intensivem Bittermandelölgeruch — ist zufolge der Analyse isomer mit den Toluylaldehyden.

0.2584 g Sbst.: 0.7552 g CO₂, 0.1527 g H₂O.

C₉H₈O. Ber. C 80.00, H 6.70.

Gef. » 79.71, » 6.57.

Als Xylylenoxyd erweist sich die Verbindung durch ihre Beständigkeit gegen Luftsauerstoff und durch das Versagen aller Reaktionen auf die Carbonylgruppe; mit Hydrazin, Phenylhydrazin, Semicarbazid u. a., ferner mit Aceton und verdünnter Natronlauge reagiert sie nicht. Durch Kochen mit alkalischer Permanganatlösung wird das Oxyd glatt zur Phthalsäure oxydiert. Beim Erhitzen mit metallischem Natrium erleidet das Oxyd eine Veränderung, indem es teilweise in das Natrium-

¹⁾ Dabei entwich weder Acetylen noch ein Olefin.

salz der *o*-Toluylsäure übergeführt wird. Das Xylylenoxyd siedet bei 192° (korr.)¹⁾; $D_4^0 = 1.098$.

Hydrobromid des Bicyclooctens (Brom-bicyclooctan), $C_8H_{13}Br$.

Das neben dem Cyclooctadiendihydrobromid auftretende, niedriger siedende Monohydrobromid läßt sich durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum reinigen. Es destilliert unter 15 mm Druck bei 92.5–93° (korr.; Ölbad 115°) als wasserklares, ziemlich dickflüssiges Öl von süßlichem Geruch. $D_4^0 = 1.330$.

0.1740 g Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.1073 g H_2O . — 0.1686 g Sbst.: 0.1669 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{13}Br$. Ber. C 50.78, H 6.93, Br 42.29.

Gef. » 51.07, » 6.85, » 42.13.

Das Brombicyclooctan ist permanganatbeständig und läßt sich bei Luftabschluß längere Zeit unzersetzt aufbewahren; bei Luftzutritt färbt es sich dunkel und scheidet schwarze Produkte ab. Das Bromid ist spielend löslich in Alkohol und Holzgeist, mischbar mit Äther, Aceton, Chloroform, Gasolin, Schwefelkohlenstoff.

Bicycloocten, C_8H_{12} .

Beim Erhitzen des Brombicyclooctans mit Chinolin unter den üblichen Bedingungen verlief die Abspaltung von Bromwasserstoff nicht vollständig, aber es gelang, den ungesättigten Kohlenwasserstoff durch mehrmalige fraktionierte Destillation unter Abtrennung eines reichlichen Nachlaufs bromfrei zu gewinnen. Wir ließen auf 10.9 g Bromid die fünffache Menge Chinolin eine Stunde lang bei 150° und weitere 15 Minuten bei 180° einwirken; durch Abdestillieren in verdünnte Schwefelsäure wurden 5.5 g rohen Kohlenwasserstoffs isoliert (88 % der Theorie).

0.1574 g Sbst.: 0.5123 g CO_2 , 0.1557 g H_2O .

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

Gef. » 88.77, » 10.99.

Das Bicycloocten siedet zwischen 137.5° und 139° (korr.) und besitzt das hohe spezifische Gewicht $D_4^0 = 0.9097$; es ist ein leichtflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum von tropilidenähnlichem Geruch. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft krystallisiert es nicht, sondern wird leimartig fest. Permanganat sowie Brom entfärbt der

¹⁾ *o*-Toluylaldehyd siedet nach Bornemann (diese Berichte 17, 1467 [1884]) bei 199–200°, nach Fournier (Compt. rend. 187, 716 [1903]) bei 197° (korr.).

Kohlenwasserstoff sofort; mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er erst nach 1—2 Minuten eine schwach gelbliche Färbung, beim Vermischen mit Äthylschwefelsäure zeigt er keine Färbung, auch nicht beim darauffolgenden Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Oxydation des Bicyclooctens: Oxyketon $C_8H_{12}O_2$.

Zur Mischung von 5.1 g ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit dem gleichen Volumen Aceton ließen wir bei -8° langsam die Lösung von 5.2 g Kaliumpermanganat in 9 ccm Wasser und 150 ccm Aceton durch den Frankensteinschen Rührer einfließen. Dann wurde der Manganschlamm abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat enthielt noch eine reichliche Menge der Oxydation entgangenen Kohlenwasserstoffs, der beim Abdampfen des Acetons unter vermindertem Druck in eine stark abgekühlte Vorlage mit überdestillierte (wieder isoliert 0.85 g). Das Oxydationsprodukt bestand nach einigen Reinigungsoperationen aus einem farblosen Sirup (1.8 g), der beim Auflösen in etwa fünf Teilen Äther und starkem Abkühlen eine schön krystallisierende Verbindung (0.6 g) abschied. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Äther vollends gereinigt, bildete sie sehr lange Nadeln vom Schmp. $65-65.5^\circ$, die sich in Wasser spielend lösen ¹⁾.

0.1108 g Sbst.: 0.2800 g CO_2 , 0.0821 g H_2O .

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.92, » 8.23.

Zufolge der Analyse hat also das Bicycloocten zwei Atome Sauerstoff aufgenommen; das Oxydationsprodukt, welches das Verhalten eines Ketons zeigt, dürfte als α -Ketonalkohol anzusprechen sein. Es reagiert mit Phenylhydrazin und liefert mit Semicarbazid ein in heißem Wasser schwer lösliches, in Alkohol fast unlösliches Semicarbazon, das in derben Prismen vom Zersetzungspunkt 251° krystallisiert. Fuchsinchweflige Säure wird nicht gerötet. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reduziert. Gegen Permanganat und Soda ist das Keton im ersten Augenblick beständig, nach einigen Sekunden tritt langsam Entfärbung ein.

Von Chromsäure in schwefelsaurer Lösung wird das Oxyketon zu einer krystallisierenden Säure oxydiert, die sich von den beiden Hexahydro-*o*-phtalsäuren durch einen viel niedrigeren Schmelzpunkt und sehr große Löslichkeit in kaltem Wasser sicher unterscheidet. Zu einer genaueren Untersuchung reichte leider die Menge dieses Abbauproduktes nicht hin.

¹⁾ Die einige Zeit im Exsiccator aufbewahrte Substanz löst sich nicht mehr klar in Wasser.

Cyclooctan, C_8H_{16} .

6.2 g β -Cyclooctadien¹⁾ reduzierten wir gemäß den Angaben von Sabatier und Senderens. Die Temperatur des Kohlenwasserstoffs wurde zwischen 50° und 55° gehalten; seine Verflüchtigung im Wasserstoffstrom nahm über 8 Stunden in Anspruch. Die mit dem Nickel beschickte Glasröhre befand sich in einem Ölbad von 180°. Der Prozeß wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luft ausgeführt.

Die Hydrierung verlief so glatt, daß das Produkt ohne irgend welche Reinigung gegen Permanganat beständig war. Das Destillat, in einer Kältemischung kondensiert, erstarrte krystallinisch. Die Ausbeute belief sich auf 5.6 g.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff besitzt intensiv campherartigen Geruch, ähnlich wie Hexahydro-*o*-xylol. Bei der Destillation ging die ganze Menge zwischen 145.3° und 148° über (Quecksilber im Dampf, Bar. 720 mm) und zwar 3.2 g bei 145.3—146.3°. Da die ersten und die letzten Anteile sich hinsichtlich der Krystallisationsfähigkeit unterschieden, fraktionierten wir das Material mehrmals und trennten es in der Hauptsache in folgende zwei Abschnitte:

Fraktion A. 145.3—146.3°. 3.8 g.
 » B. 146.3—148°. 0.7 g.

In der Zusammensetzung zeigten die ersten und letzten Anteile der Destillation genaue Übereinstimmung, in der Dichte trat eine kleine Differenz zwischen den beiden Fraktionen zutage.

Fraktion A. 0.0982 g Subst.: 0.3084 g CO_2 , 0.1246 g H_2O .

» B. 0.1197 g Subst.: 0.3758 g CO_2 , 0.1539 g H_2O .

C_8H_{16} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » A. 85.65, B. 85.63, » A. 14.10, B. 14.29.

Fraktion A. $D_{40}^{40} = 0.850$, $D_{40}^{30} = 0.835$.

» B. $D_{40}^{40} = 0.849$, $D_{40}^{30} = 0.833$.

Der erheblichste Unterschied zwischen beiden Fraktionen bestand darin, daß die niedriger siedende beim Abkühlen auf -25° und Animpfen nicht zum Krystallisieren zu bringen war, während B leicht erstarrte und den Schmp. 9.5° aufwies. Die letzten Anteile der höher siedenden Fraktion zeigten den Schmp. 11.5° .

Oxydation zu Korksäure.

Der Oxydation mit Salpetersäure unterwarfen wir getrennt die krystallisierende und die flüssig bleibende Fraktion des Cyclooctans.

¹⁾ Das verfügbare Material hat uns nur die einmalige Ausführung des Reduktionsversuches erlaubt.

Das Resultat war in beiden Fällen ganz dasselbe: als Hauptprodukt entstand in guter Ausbeute (reichlicher als man Adipinsäure bei der Oxydation von Cyclonexan erhalten hat) Korksäure, als Nebenprodukt wurde — wohl noch unrein — eine leichter lösliche Säure isoliert, die sich in der Zusammensetzung und den Eigenschaften am ehesten der β -Methyl-adipinsäure näherte.

Wir erhitzen, den Angaben von O. Aschan¹⁾ für die Oxydation des Cyclohexans folgend, beispielsweise 1 g Cyclooctan mit 12.5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.42 achtzehn Stunden lang unter Rückfluß zum gelinden Sieden. Der größte Teil des Oles ging in dieser Zeit in Lösung. Dann wurden vier Fünftel der Säure und mit ihr etwas unzerstörte Nitroverbindung unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Nun krystallisierte die Korksäure (Ausbeute roh 0.5 g) aus; wir reinigten sie zunächst mittels des Ammoniumsalzes (daraus isoliert 0.32 g), dann durch Umkrystallisieren aus Wasser. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren bei 139—140°, nach zweimaligem Umkrystallisieren war er scharf und konstant bei 140°. Auch in der Krystallform (flache, unscharfe Nadeln), in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung stimmte das Abbauprodukt mit der Korksäure überein.

Titration: 0.2029 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 23.19 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (Ber. für $C_9H_{14}O_4$ 23.24 ccm).

Die salpetersäurehaltige Mütterlauge der Korksäure hinterließ beim Eindunsten in geringer Menge eine schon in kaltem Wasser recht leicht lösliche Säure, nach der Reinigung über das Ammoniumsalz krystallisierte sie aus Wasser in zu Büscheln vereinigten, flachen Blättchen; sie schmolz zum größten Teil bei 86—88°, aber vollständig erst bei 92°. Ein weiteres Mal aus Benzol umkrystallisiert, worin sie bei Siedehitze leicht, kalt sehr schwer löslich war, bildete die Säure derbe Krystalle vom Schmp. 86—90°. Der Analyse nach war die Substanz noch unrein; ihre Zusammensetzung entsprach nur annähernd der Formel $C_7H_{12}O_4$.

Titration: 0.1509 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 18.63 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (Ber. für $C_7H_{12}O_4$ 18.83 ccm).

0.0955 g Sbst.: 0.1872 g CO_2 , 0.0679 g H_2O .

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. > 53.46, > 7.90.

Es war leider nicht möglich, dieses Nebenprodukt der Oxydation weiter zu reinigen bis zur Konstanz der Eigenschaften. Es ist gewiß,

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1771 [1899].

schon nach der großen Löslichkeit in Wasser, daß nicht die normale Pimelinsäure vorlag. Am nächsten kommt die Substanz der β -Methyladipinsäure, die freilich in ihrer racemischen Form nur wenig untersucht ist. Nach F. Tiemann und R. Schmidt¹⁾ liegt ihr Schmelzpunkt bei 93–94°.

136. Th. Weyl: Reduktionen mit amorphem Phosphor II.

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

Vor kurzem habe ich in diesen Berichten die Einwirkung von Wasser und amorphem Phosphor auf Nitrobenzol behandelt und bei geeigneter Versuchsanordnung gegen 86% der theoretischen Ausbeute an Anilin erhalten²⁾. Heute berichte ich über die

Einwirkung von amorphem³⁾ Phosphor auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Alkali.

Meine Versuche zerfallen in drei Gruppen: 1. Versuche ohne Rückfluß bei gewöhnlichem Drucke, 2. Versuche mit Rückfluß bei gewöhnlichem Drucke, 3. Versuche im geschlossenen Rohre bei erhöhtem Drucke.

1. Versuche ohne Rückfluß bei gewöhnlichem Drucke.

In das kochende Gemisch von Wasser, Natronhydrat und rotem Phosphor läßt man das Nitrobenzol eintropfen und behandelt die Flüssigkeit mit Wasserdampf. Im Destillat befinden sich Nitrobenzol und Anilin. Beide werden, wie früher angegeben, getrennt³⁾. Die bei den drei Versuchen angewandten Mengenverhältnisse, sowie die Ausbeuten sind in der Tabelle auf S. 972 angegeben. Das Eintropfen des Nitrobenzols nahm 20 Minuten in Anspruch. Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, daß der naszierende Phosphorwasserstoff als Reduktionsmittel gewirkt hat.

2. Versuche mit Rückfluß bei gewöhnlichem Druck.

Das Reaktionsgemisch wurde im Ölbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Zusammensetzung des Gemisches von Nitrobenzol, Alkali, Phosphor

¹⁾ Diese Berichte **29**, 925 [1896].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4341 [1906].

³⁾ Alle Versuche wurden mit dem wenig aktiven, dunkelroten Phosphor ausgeführt.