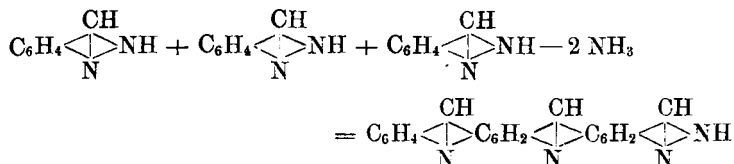


Die Übertragung dieser Reaktionsweise, die man als Anellierung durch Abspaltung von heterocyclisch gebundenem Stickstoff in Form von Ammoniak bezeichnen kann, auf die Indazolkondensation würde im Sinne der Gleichung:



für den gelben Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_4$ zu einer Strukturformel führen, die sein Molekül als sechskerniges, aus drei Benzolringen, zwei Pyridinringen und einem Pyrazolring bestehendes Gebilde erscheinen läßt.

Plancher hat, um die Kondensation der Pyrrole zu bewirken, mit Vorteil das Kochen mit Essigsäure und Zinkoxyd angewendet. Dieses Mittel versagte indessen im vorliegenden Fall. Das Indazol wurde sowohl nach 24-stündigem Sieden mit 30 Teilen Eisessig und 2 Teilen Zinkoxyd, wie nach 16-stündigem Erhitzen mit 20 Teilen Eisessig und 2 Teilen Zinkoxyd auf 200° unter Druck unverändert zurückerhalten.

Aus 7-Methyl-indazol (S. 666) wurde beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 280° ein ähnliches gelbes Kondensationsprodukt wie aus Indazol erhalten, das aber wegen gleichzeitiger Schmierbildung schlecht zu reinigen war und deshalb nicht näher untersucht wurde. Das 5-Methyl-indazol (S. 667) gab bei analoger Behandlung nur Schmier.

Zahlreiche Versuche, durch das Erhitzen mit Kupferpulver einfachere Anellierungen der oben gekennzeichneten Art zu bewirken, z. B. aus Indazol und Benzol durch Ammoniakspaltung das Acridin zu bereiten, blieben leider erfolglos.

Berlin, Laboratorium im Hofmannhause, Februar 1908.

121. C. Harries: Über die Konstitution des Cyclooctadiens aus Pseudopelletierin.

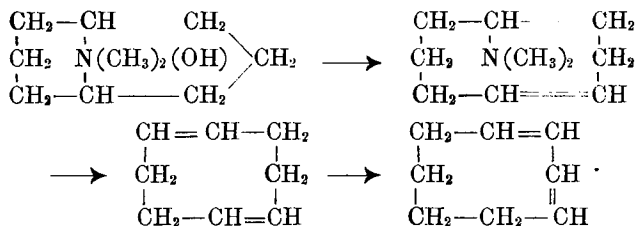
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Februar 1908.)

Willstätter und Veraguth¹⁾ haben aus Pseudopelletierin, dem Alkaloid der Granatwurzelrinde, mittels der Methode der erschöpfenden Methylierung einen Kohlenwasserstoff abgebaut, den sie als Cyclooctadien ansprechen. Den Beweis für den darin enthaltenen Achtring erbringen sie durch Reduktion dieses Körpers zum gesättigten Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1975 [1905]; **40**, 957 [1907].

wasserstoff und Oxydation des letzteren zur Korksäure. Unaufgeklärt blieb bisher die Stellung der Doppelbindungen, aber auch dieser Punkt erschien wegen der vermutlich nahen Beziehungen des Cyclooctadiens zum Kautschuk von hohem Interesse. Wenn man die Bildungsweise des Cyclooctadiens aus Pseudopelletierin in Betracht zieht, so sollte entweder Cyclooctadien-(1.5) oder Cyclooctadien-(1.4) entstehen, dieses könnte sich dann bei der hohen Bildungstemperatur aus der Ammoniumbase in Cyclooctadien-(1.3) umlagern:



Willstätter scheint nun der Ansicht zuzuneigen, daß die Doppelbindungen von 1.5 oder 1.4 nach 1.3 gewandert sind, sich also in konjugierter Stellung befinden. Er weist hierbei unter anderem auch auf die Polymerisationsfähigkeit des Cyclooctadiens hin, welche er mit derjenigen des Cyclopentadiens von Krämer und Spilker¹⁾ in Parallele stellt. In letzterem ist aber sicher das konjugierte System vorhanden.

Nach den Ergebnissen, die ich bei dem Abbau des Parakautschuks²⁾ gewonnen habe, konnte aber die hervorragende Polymerisationsfähigkeit, die das Cyclooctadien besitzt, auch auf eine Eigenschaft der 1.5-Stellung der Doppelbindungen zurückzuführen sein. Denn ich halte ja das 1.5-Dimethylcyclooctadien-(1.5) für den Grundkohlenwasserstoff des Kautschuks.

Nach Rücksprache mit Hrn. Kollegen Willstätter, der mir in freundschaftlicher Weise die Lösung dieser Frage überließ, habe ich vermittels der Einwirkung des Ozons auf das Cyclooctadien leicht über seine Konstitution Klarheit schaffen können.

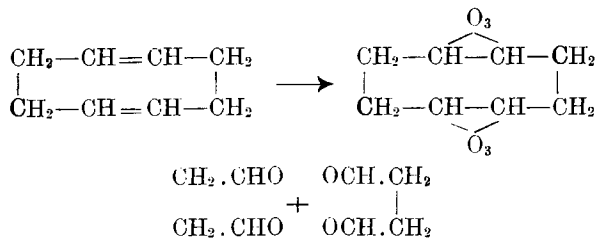
Dabei hat sich ergeben, daß in diesem Kohlenwasserstoff ein Gemisch von zwei Körpern vorliegt, wie übrigens Willstätter und Veraguth bei der Behandlung mit Bromwasserstoff selbst beobachtet haben. Der Hauptanteil, ca. 80 %, ist das Cyclooctadien-(1.5), und diesem kommt die Eigenschaft, sich leicht zu polymerisieren, zu.

Wird das Cyclooctadien in Tetrachlorkohlenstofflösung ozonisiert, so fällt sofort ein unlösliches Ozonid aus, welches sich als gesättigtes

¹⁾ Diese Berichte **29**, 552 [1896].

²⁾ Diese Berichte **38**, 1195 [1905].

Diozonid von der Stellung 1.5 erweist. Bei der Spaltung mit Wasser zerfällt es nämlich in Succindialdehyd bezw. Bernsteinsäure.



In der Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlauge befindet sich ein anderes öliges Ozonid, welches ungesättigter Natur ist und sich auch durch längeres Behandeln mit Ozon nicht in einen gesättigten Körper überführen läßt.

Dieses ungesättigte Monozonid, dessen Spaltung mit Wasser sich nicht realisieren ließ, muß einem anderen Kohlenwasserstoff zugehören und zwar aller Wahrscheinlichkeit demselben, den Willstätter und Veraguth als Bicycloocten bezeichnen. Nun sollte aber ein Bicycloocten ein gesättigtes Monozonid bilden, da es meiner Meinung nach ausgeschlossen ist, daß die bicyclische Bindung durch Ozon gelöst wird. Wäre es nun nicht möglich, daß das Bicycloocten Cyclooctadien-1.3 ist und die konjugierten Doppelbindungen zu dem von den anderen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe abweichenden Verhalten Anlaß bieten? Ich beobachtete nämlich noch in einem anderen Falle, daß ein cyclischer Kohlenwasserstoff mit konjugierten Doppelbindungen nur mit einem Mol Ozon reagiert. Dann bliebe für das β -Cyclooctadien die Formel eines Cyclooctadiens-(1.4) übrig, und es würde sich hiermit erklären lassen, warum α - und β -Verbindung anscheinend die gleichen Dihydrobromide liefern.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung des Cyclooctadiens befolgte ich genau die ausgezeichnete Vorschrift von Willstätter. Ich ging, wie er, von 500 g Pseudopelletierin aus, dessen Reduktion zum Methylgranatanin nach der elektrolitischen Methode von Tafel die Firma E. Merck in Darmstadt in dankenswerter Weise übernahm. Die Reduktion verlief nicht ganz so günstig wie früher, denn es gelang, aus der Reduktionsmasse nur 260 g Methylgranatanin zu gewinnen, statt 312 g (W.). An Cyclooctadien resultierten dann ca. 40 g. Auch ich habe seine unangenehmen Wirkungen auf den Organismus, die Willstätter schildert, empfunden.

Cyclooctadien-diozonid-(1.5). 5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in ca. 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ca.

8 Stunden mit Ozon behandelt. Das gesättigte Diozonid fällt momentan aus, verstopft aber in Form eines gelatinösen Häutchens die Mündung der Einleitungsröhre, so daß der Prozeß häufig unterbrochen wird. Man wendet daher zweckmäßig ein weites Einleitungsrohr an und leitet durch dasselbe gleichzeitig mit dem Ozon einen Strom von Kohlensäure, um das Häutchen zu zerreißen und auch das Ozon zu verdünnen. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt, so lange mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, bis eine Probe nicht mehr Brom entfärbt, und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt dann 7.5 g oder rund 80 % der Theorie. Das Diozonid bildet eine in allen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche, weiße, amorphe, feste Masse von beständigen Eigenschaften. Von verdünnter Natronlauge wird es unter Braunfärbung aufgenommen, durch konzentrierte Schwefelsäure stürmisch zersetzt, auf Platinblech verpufft es sehr lebhaft. Mit Wasser gekocht, zeigt es nicht die Wasserstoffsperoxydreaktion an; dieses merkwürdige Verhalten ist vielleicht daraus zu erklären, daß dabei eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet, wobei der sonst das Wasserstoffsperoxyd liefernde Sauerstoff entweicht. Die Analyse ergab für einen Körper, der nur durch Waschen gereinigt werden konnte, relativ gut stimmende Werte.

0.1317 g Subst.: 0.2346 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₈H₁₂O₆. Ber. C 47.10, H 5.88.

Gef. » 48.58, » 6.46.

Spaltung des Diozonids mit Wasser. Die Zerlegung dieses Körpers durch Wasser erfolgt nicht ganz leicht; man muß 7.0 g ca. 2 Stunden mit ca. 100 ccm Wasser am Rückflußkühler kochen, dann bleibt nur ein geringer harziger Rückstand ungelöst (ca. 0.6 g). Die Lösung zeigt durch ihre charakteristischen Eigenschaften, daß Succindialdehyd¹⁾ darin enthalten ist, starke Reduktion Fehling'scher Flüssigkeit, Pyrrolreaktion und intensiven Geruch. Zur Isolierung desselben wurde die Lösung bei gewöhnlichem Druck bis auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens abdestilliert, wobei sich ein Teil des Aldehyds mit Wasserdampf verflüchtigte. Aus dem Destillat kann durch Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin ein gelbes, dickes Öl abgeschieden werden, welches mit einigen Tropfen Alkohol sofort erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden hellgelbe, glänzende Blättchen erhalten, die scharf bei 125° schmolzen²⁾. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Zusammensetzung des Körpers als Succindialdehyd-diphenylhydrazon. Aus dem Umstande, daß man so

¹⁾ Harries, diese Berichte **34**, 1488 [1901]; **35**, 1183 [1902]; **39**, 3670 [1906]; **41**, 255 [1908].

²⁾ Ciamician und Zanetti, diese Berichte **23**, 1784 [1890].

leicht das empfindliche Succindiphenylhydrazon isolieren kann, geht hervor, daß kein anderer Dialdehyd zugegen ist¹⁾.

Dampft man den Rückstand der $\frac{2}{3}$ abdestillierten Lösung zunächst im Vakuum ein, so erhält man einen stark reduzierenden Sirup. Aus demselben lassen sich durch Fraktionieren bei 65° unter 10 mm Druck im Ölbad einige Tropfen des glasigen Succindialdehyds abdestillieren, die ebenfalls leicht das Diphenylhydrazon liefern. Behandelt man den sirupösen Rückstand, der noch reduziert und Succindialdehyd enthält, mit Essigester, so scheidet sich ein Krystallbrei ab, der als reine Bernsteinsäure durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde. Andere Produkte konnten nicht aufgefunden werden.

Cyclooctadien-monozonid, $C_8H_{12}O_3$. In der Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlauge von dem unlöslichen Diozonid befindet sich ein klarer Sirup, der durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum gewonnen werden kann. Er zeigt alle Reaktionen der Ozonide, außer der Wasserstoffsperoxydreaktion, und wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Hexan, leicht aufgenommen. Der Körper entfärbt Brom in Eisessig sofort unter Abscheidung eines festen, weißen Produktes, das aber leicht verharzt. Zur Analyse wurde das Ozonid dreimal aus Essigester-Hexan umgelöst und im Vakuum getrocknet.

0.1244 g Sbst.: 0.2713 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .

$C_8H_{12}O_3$. Ber. C 61.53, H 7.68.

Gef. » 59.48, » 7.64.

Wird dieses Ozonid mit Wasser gekocht, so verhält es sich wesentlich anders als das Diozonid. Nur ein geringer Teil geht in Lösung, während die Hauptmenge verharzt. Dem öligen Monozonid ist noch etwas Diozonid beigemischt, wie auch aus den Zahlen der Analyse zu entnehmen ist. Nur dieses wird beim Kochen mit Wasser gelöst, gespalten, und so zeigt dann die Flüssigkeit die dem Succindialdehyd charakteristischen Reaktionen, wenn auch schwach, an.

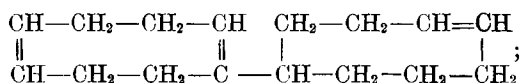
Aus diesen Resultaten geht hervor, daß in dem Cyclooctadien aus Pseudopelletierin ca. 80% des Cyclooctadiens-(1.5) enthalten sind. Damit stehen auch die Ergebnisse der optischen Prüfung im Einklang. Die gefundenen und berechneten Werte der Molekularrefraktion stimmen genau überein, was nach den neueren Untersuchungen von Brühl, Auwers und Klages nicht der Fall sein dürfte, wenn in dem Kohlenwasserstoffgemenge ein Cyclooctadien-(1.3) in überwiegender Menge vorhanden wäre. Um Hrn. Willstätter nicht in sein Arbeitsgebiet einzugreifen, teile ich diese Werte nicht mit, ich habe sie nur zu meiner eigenen Informierung ermittelt.

¹⁾ Glutaraldehyd, der kürzlich im hiesigen Institut von mir und Hrn. Tank un-
 tdeckt wurde, ebenso wie Adipindialdehyd liefern ölige Diphenylhydrazone.

Untersuchung der Polymerisationsprodukte.

Willstätter hat zwei Polymerisationsprodukte des Cyclooctadiens beschrieben, welche er teils durch Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs, teils durch freiwillige Polymerisation in der Kälte erhielt. Er trennte sie durch Äther von einander: durch denselben wird das gut krystallisierende Dicyclooctadien gelöst, während eine weiße, körnige Masse zurückbleibt, das Polycyclooctadien. Ich kann diese Angaben bestätigen.

Bei der Behandlung des Dicyclooctadiens¹⁾ mit Ozon scheidet sich ein unlösliches, explosives Ozonid ab, welches in seinen Eigenschaften dem Diozonid aus monomerem Cyclooctadien sehr ähnlich ist. Beim Kochen mit Wasser geht es wie dieses in Lösung, und es entsteht reichlich Succindialdehyd, daraus geht hervor, daß das Cyclooctadien-(1.5) es ist, welches sich zu diesem Körper polymerisiert. Man könnte daran denken, daß das Dicyclooctadien durch Zusammentritt zweier Moleküle Cyclooctadien unter Aufhebung einer Doppelbindung entstanden wäre:



auch ein solcher Körper kann noch Succindialdehyd bei der Ozonidspaltung liefern.

Zunächst schienen die Analysenresultate darauf hinzudeuten, daß das Dicyclooctadien nur drei Mol. Ozon, wie es die oben angegebene Formel verlangt, aufgenommen habe. Indessen wiederholt vorgenommene Ozonierungsversuche ergaben unter einander abweichende Resultate, und ich möchte der Ansicht zuneigen, daß der dimere Kohlenwasserstoff hierbei wenigstens zum Teil depolymerisiert wird und das dadurch entstandene Ozonid identisch mit dem Diozonid des monomeren Cyclooctadiens ist.

Zur Analyse wurde das Produkt in der früher beschriebenen Weise behandelt.

I. 0.1202 g Sbst.: 0.2292 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — II. 0.1171 g Sbst.: 0.2187 g CO₂, 0.0659 g H₂O.

C ₁₆ H ₂₄ O ₉ .	Ber. C 53.3,	H 6.7.
	Gef. I » 52.00, II. 50.97,	» I. 6.21, II. 6.29.
C ₈ H ₁₂ O ₆ .	Ber. » 47.06,	» 5.88.

Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen den für die Formeln C₁₆H₂₄O₉ und C₈H₁₂O₆ berechneten Werten.

¹⁾ Das Dicyclooctadien, welches zu diesem Versuch verwendet wurde, erhielt ich durch freiwillige Polymerisation des Cyclooctadiens in der Kälte.

Das Polycyclooctadien läßt sich auch in Tetrachlorkohlenstoff zur Lösung bringen, und beim Ozonieren fällt hieraus eine weiße Gallerte aus, welche sich bei Berührung mit der Luft bräunt. Nach dem Trocknen kann dieselbe zu einem rotbraunen, harten Pulver zerrieben werden, welches keine explosiven Eigenschaften besitzt. Es wird von allen Lösungsmitteln nicht aufgenommen und beim Kochen mit Wasser sehr schwer zersetzt. Die wäßrige Lösung liefert dann aber deutlich die Succindialdehydreaktionen. Die bei der Analyse ermittelten Werte liegen in der Mitte der für $C_8H_{12}O_3$ und $C_{16}H_{24}O_9$ berechneten Zahlen. Dies Produkt ist ganz augenscheinlich mit dem Diozonid der monomeren Form nicht identisch, und somit gelingt es nicht, das Polycyclooctadien durch Ozon zu depolymerisieren. Danach bestehen zwischen ihm und der Guttapercha¹⁾, mit der es äußerlich einige Ähnlichkeit besitzt, keine direkten Beziehungen.

Einige weitere Versuche über die Polymerisationsfähigkeit des Cyclooctadiens.

Es war für mich von Interesse zu erfahren, ob nicht durch verschieden gestaltete Versuchsbedingungen die Polymerisation in anderer Weise, als Willstätter sie beobachtete, geleitet werden könnte. Besonders, ob es nicht gelänge, das Cyclooctadien in ein guttapercha- oder kautschukartiges Produkt umzuwandeln. Das Charakteristikum solcher Polymerisationsprodukte sollte darin bestehen, daß sie sich bei der Behandlung mit Ozon glatt in das Diozonid der monomeren Form durch Depolymerisation überführen ließen. Da mir nur geringe Quantitäten von Cyclooctadien zur Verfügung standen, konnte diese komplizierte Frage bisher nur rein informierend behandelt werden. Auf die Beschaffung einer ausreichenden Materialmenge wurde aber zurzeit aus verschiedenen schwerwiegenden Gründen verzichtet.

Folgende Versuche sind dabei angestellt worden:

1. Polymerisation durch langsames Erwärmen der Substanz im Ölbad. Bei Anwendung von 2 g wurde beobachtet, daß bei 60° plötzlich Aufkochen eintritt und die ganze Masse fest wird. (Modifikation der Willstätter-Methode.) Es resultieren die beiden von Willstätter beschriebenen Körper, wenig von der dimeren und viel von der polymeren Form.

2. Freiwillige Polymerisation durch Stehenlassen der Substanz bei Zimmertemperatur. Nach ca. 4—5 Tagen wird die Flüssigkeit dick und ist ganz durchsetzt mit Krystallen, welche dem dimeren Produkt angehören. Beim Zusatz von Äther löst sich der größte Teil auf, und es bleibt ein weißes, körniges, guttaperchaartiges Produkt zurück, welches, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 280° noch keine Veränderung anzeigt. Ich halte es für identisch mit dem Willstätterschen Polycyclooctadien. 4.5 g Cyclooctadien lieferten 0.3 g davon, während aus dem Äther durch Eindampfen ca. 4 g dimerer Körper isoliert werden konnten. Dieser letztere ist aber nicht

¹⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 3985 [1905].

rein; als er zum Umkrystallisieren in einem Lösungsmittel (Benzol) aufgenommen wurde, schieden sich gelbliche Flocken ab, die sich zusammenballen ließen, und dann zähe, elastische Form annahmen. Leider reichte die Menge an dieser interessanten Substanz nicht zu einer eingehenderen Untersuchung aus.

Das rohe dimere Cyclooctadien scheidet übrigens, in Benzol gelöst, bei der Behandlung mit Salpetrigsäure-Gas ein festes Nitrosit aus, welches dem »Nitrosit c« aus Kautschuk recht ähnlich ist.

3. Polymerisation durch Fluorbor in der Kälte. Sättigt man das durch Kältegemisch stark abgekühlte Cyclooctadien mit gasförmigem Fluorbor, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, aber nur ganz allmählich; nach etwa 24-stündigem Stehen wird sie dick. Durch Äther kann man wieder in zwei Teile trennen, ungelöst bleibt etwas Polycyclooctadien. In den Äther gehen zwei Körper, das Dicyclooctadien (Willstätters) und ein anderes Polymeres, welches durch Alkohol aus der ätherischen Lösung in Flocken, die sich zusammenballen lassen, fällbar ist. Beim nochmaligen Umfällen aus Äther, Alkohol wird es fest, körnig und zersetzt sich dann bei ca. 115—120° im Capillarrohr. Bei der Ozonisierung in Tetrachlorkohlenstoff wurde ein gallertartiges Ozonid erhalten, welches nicht mit dem Diozonid der monomeren Form identisch ist. Es zersetzt sich sehr schwer beim Kochen mit Wasser, liefert aber dann die für Succindialdehyd charakteristischen Reaktionen. Also auch dieses Polymerisationsprodukt steht nicht in dem gesuchten Zusammenhang mit dem monomeren Cyclooctadien.

4. Polymerisation durch Fluorbor in der Wärme. Läßt man das wie vorhin beschriebene, mit Fluorbor gesättigte Cyclooctadien nicht in der Kälte stehen, sondern erwärmt im Ölbad, so tritt bei 70—80° plötzlich Aufkochen der Flüssigkeit ein, und die Masse erstarrt. Hierbei entstehen aber dieselben Produkte wie beim Erhitzen ohne Fluorbor, vergl. unter 1.

5. Polymerisation mit Salzsäure oder Phosphorpentoxyd in der Kälte. Diese Versuche lieferten ähnliche Resultate wie derjenige mit Fluorbor in der Kälte.

Das Ergebnis ist also, daß durch verschieden geleitete Versuchsbedingungen die Polymerisationsfähigkeit des Cyclooctadiens in der Tat nicht unwesentlich beeinflusst wird. Dieser Kohlenwasserstoff ist eine der merkwürdigsten Substanzen, die in den letzten Jahren entdeckt wurden.

Hrn. Dr. P. Temme danke ich herzlich für seine tatkräftige Unterstützung bei dieser Arbeit.