

in siedendem Wasser, aus dem es nach dem Erkalten in sehr feinen Nadeln krystallisiert.

0.1198 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 711 mm). — 0.1635 g Sbst.: 0.0416 g $Mg_2P_2O_7$, 0.0518 g AgCl.

OP(OAg)(O.C₆H₄.NO₂)₂. Ber. N 6.32, P 7.00, Ag 24.38.

Gef. » 6.35, » 7.09, » 23.85.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

465. Richard Willstätter und Ernst Waser: Über Cyclo-octatetraen.

(Fünfte Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Cyclooctan-Reihe.)
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 11. November 1911.)

Abbau des Pseudopelletierins zum Cyclo-octatrien und
Cyclo-octatetraen.

Das Granatbaum-Alkaloid Pseudopelletierin ist nach den grundlegenden Untersuchungen von Ciamician und Silber ein Kernhomologes von Tropinon. Nachdem das Tropin als ein Derivat des Cycloheptans erkannt worden, bot sich das Pseudopelletierin als ein herrliches Ausgangsmaterial²⁾ für die Verbindungen der Cyclooctan-Reihe dar. In unseren früheren Arbeiten haben wir daraus das Cyclooctadien, welches eine einfache Stammsubstanz des Kautschuks zu sein scheint, und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sowie die gesättigte Verbindung, das Cyclooctan, dargestellt. Auch das Cyclooctatrien ist einmal erhalten worden, indessen nur auf einem so langen und schwierigen Wege, daß die Methode für eine Arbeit wertlos war, die gerade vom Trien ihren Ausgang nehmen sollte. Um zu erklären, auf welche Weise diese Schwierigkeit überwunden worden ist, sei an den Abbau des Tropins erinnert.

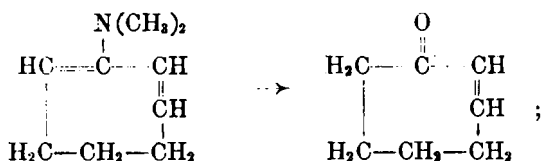
Tropidin bildet bei der erschöpfenden Methylierung eine monocyclische Base, α -des³⁾-Methyl-tropidin, das sich nach G. Merling

¹⁾ Frühere Mitteilungen: I. B. 38, 1975 [1905]; II. 40, 957 [1907]; III. 41, 1480 [1908]; IV. 43, 1176 [1910]; siehe ferner die Abhandlung über Derivate des Pseudopelletierins, B. 38, 1984 [1905].

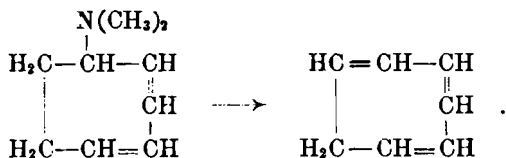
²⁾ Das Alkaloid hat freilich den Nachteil, sehr teuer und nur in geringer Menge käuflich zu sein.

³⁾ Über die Bezeichnung »des« für die Produkte der Ringöffnung durch erschöpfende Methylierung siehe A. 317, 268 [1901].

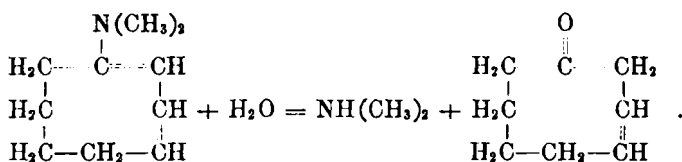
beim Erhitzen durch Wanderung einer Doppelbindung in die isomere β -Base verwandelt. Es ist nicht möglich, das β -Methyl-tropidin erschöpfend zu methylieren, da es schon bei vorsichtigem Behandeln mit Jodmethyl Tetramethyl-ammoniumjodid abspaltet. Durch Säuren wird es hydrolytisch gespalten in Dimethylamin und Δ^1 -Cycloheptenon, das sogenannte Tropilen:



hingegen liefert die α -Base bei der erschöpfenden Methylierung glatt Cycloheptatrien, das Tropiliden:



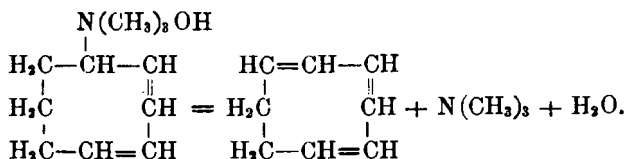
Die analoge Methylierung in der Reihe des Pseudopelletierins haben G. Ciamician und P. Silber¹⁾ untersucht. Hier fehlt die α -des-Base und daher die Möglichkeit des Abbaues zum Kohlenwasserstoff. Bei der Destillation der quaternären Base aus Methylgranatenin entstand nämlich sofort die dem β -Methyltropidin analoge β -des-Base, die Jodmethyl nicht zu addieren vermag und die von Mineralsäuren leicht in Dimethylamin und Granatal von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}$ gespalten wird. Dieses ist zufolge seiner Oxydation zu Adipinsäure und seiner Reduktion zum Azelaon (siehe den experimentellen Teil) Δ^2 -Cyclooctanon; es entsteht nach der Gleichung:



Wir haben nun beobachtet, daß im Vakuum die Spaltung der quaternären Base aus Methylgranatenin schon bei niedrigerer Tempe-

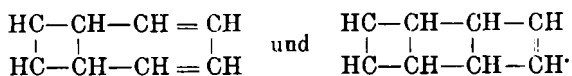
¹⁾ B. 26, 2744 [1893].

ratur erfolgt, und daß dabei das Analogon des α -Methyltropidins in reinem Zustand entsteht. Es verbindet sich mit Jodmethyl, und die quaternäre Base liefert bei der Destillation Cyclooctatrien, das hierdurch leicht zugänglich ist:



Um in den Ring von acht Kohlenstoffatomen noch eine weitere Doppelbindung zu legen, hat man die Methoden zur Verfügung, mit denen wir früher Cyclohepten in Cycloheptadien und dieses in Cycloheptatrien umgewandelt haben¹⁾: die Reaktion des Dibromids mit Chinolin oder die Umwandlung des Dibromids in ein Diamin und dessen erschöpfende Methylierung.

Der erste Weg versagte. Man erhält zwar durch Addition von zwei Atomen Brom an das Cyclooctatrien und durch Entziehung von Bromwasserstoff beim Erhitzen mit Chinolin leicht einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung genau C_8H_8 ist, aber er weist keine vier Doppelbindungen auf. Bei der Reduktion nach der Platinmethode nimmt er nämlich zu wenig Wasserstoff auf, das gesättigte Reduktionsprodukt ist nach seiner Zusammensetzung ein Gemisch von Bicyclo-octan (C_8H_{14}) und Tricyclo-octan (C_8H_{12}). Bei der Bildung des Kohlenwasserstoffes C_8H_8 , die ziemlich hohe Temperatur erfordert, hat sich also ein Teil seiner Doppelbindungen in Brückenbindungen verwandelt; der Kohlenwasserstoff besteht wahrscheinlich aus zwei Komponenten etwa von der Formel:



Solche bi- und tricyclische Derivate des Cyclooctans sind bereits bekannt. Wir haben Bicyclo-octen aus Cyclo-octadien durch Addition und Wiederentziehung von Bromwasserstoff bereitet und es zum Bicyclo-octan reduziert. Als Tricyclo-octan haben wir einen Kohlenwasserstoff angesprochen²⁾, der von O. Döbner³⁾ bei der Destillation von β -Vinylacrylsäure mit Bariumbydroxyd erhalten worden war. Trotzdem der Kohlenwasserstoff gesättigt ist, hatte Döbner zunächst in ihm ein Cyclooctadien vermutet; später hat er

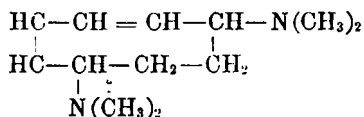
¹⁾ A. 317, 204 [1901].

²⁾ B. 38, 1976 [1905].

³⁾ B. 35, 2129 [1902].

sich unserer Auffassung angeschlossen¹⁾. Ob in diesen mehrkernigen Gebilden nur Vierringe oder auch andere Systeme existieren, ist noch unbestimmt.

Der zweite Weg zur Dehydrogenisation des Cyclooctatriens beruht auf der Addition von Trimethylamin an sein Dibromid oder in der Einwirkung von Dimethylamin darauf. Das Tetramethyldiamino-cyclooctadien haben wir erschöpfend methyliert. Ebenso



wie aus Tetramethyldiamino-cyclohepten Cycloheptatrien und in einem ganz einfachen Fall aus Tetramethyldiamino-butan Butadien²⁾ gebildet wird, sollte hier Cyclooctatetraen entstehen. Das einzige Mittel, den entstehenden Kohlenwasserstoff zu untersuchen, bot die Reduktionsmethode mit Hilfe der Platinmetalle. Allein die neue Methodik der Hydrierung hat uns ermöglicht, diese Arbeit zum Ziele zu führen, nämlich die Präparate von der Zusammensetzung C_8H_8 , die zur Brückenbildung neigen, von Darstellung zu Darstellung zu verbessern, bis sie vier Doppelbindungen enthielten.

Dies war nämlich bei der ersten Gewinnung des Kohlenwasserstoffs C_8H_8 durch die erschöpfende Methylierung des Diamins nicht der Fall, obwohl wir die Destillation der Ammoniumbase im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ausführten, um die Temperatur ihres Zerfalls zu erniedrigen. Der Kohlenwasserstoff nahm bei der Reduktion zu wenig Wasserstoff auf, er enthielt eine starke Beimischung von bicyclischer Verbindung. Erst als wir die Spaltung der Ammoniumbase im Vakuum der Geryk-Ölpumpe ausführten, haben wir das Cyclooctatetraen rein erhalten. Das beste Resultat bei der Hydrierung ist erzielt worden, als die Isolierung und Destillation des Kohlenwasserstoffs vermieden und direkt seine ätherische Lösung mit Wasserstoff und Platin bearbeitet wurde. Das isolierte, allerdings auch einige Zeit aufbewahrte, Präparat hat bei der Reduktion nicht mehr so reines Cyclooctan geliefert, sondern das Reduktionsprodukt enthielt schon eine Beimischung von Bicyclooctan.

Zur Geschichte der Hydrierung mittels der Platinmetalle. In unseren früheren Arbeiten³⁾ haben wir uns bemüht, die

¹⁾ B. 40, 146 [1907].

²⁾ R. Willstätter und W. Heubner, B. 40, 3869 [1907].

³⁾ B. 43, 1177 [1910]; A. 378, 93 [1910].

Geschichte der Methode objektiv darzustellen; sie wird dennoch in einer Anzahl neuerer Abhandlungen unrichtig geschildert. Eine Mitteilung von S. Fokin über die Reduktion von Ölsäure hat uns die Anregung gegeben, die Wasserstoffübertragung mit Hilfe von Platin zu einer allgemein anwendbaren Reduktionsmethode auszuarbeiten¹⁾. Sonst waren vor unseren Veröffentlichungen nur Arbeiten von Paal bekannt, in welchen die kolloidalen Platinmetalle lediglich für die Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin gedient haben. Unser Anteil an der Erfindung der Methode besteht darin, daß wir neue Reduktionswirkungen, die mit keiner anderen Methode, auch nicht nach Sabatier und Senderens, zu erzielen waren, in vielen verschiedenartigen Fällen²⁾ kennen gelehrt, und daß wir die Bedeutung der Methode für die Lösung von Konstitutionsfragen gezeigt haben.

Um die Verbesserung und Weiterentwicklung der Methode hat sich außer Paal besonders A. Skita³⁾ viel Verdienst erworben. Neben seinem Verfahren behält aber unsere Arbeitsweise ein großes Anwendungsgebiet; es ist für viele in Wasser unlösliche, in indifferenten Solvenzien lösliche Stoffe vorzuziehen, sei es, um sie in verdünntem oder in unverdünntem Zustand zu hydrieren.

Fokin⁴⁾ führt in seiner späteren Arbeit an, daß die Reduktion einer unverdünnten Substanz viel langsamer erfolge, als die einer Lösung; wir finden dies nicht bestätigt. Auch seine Angabe, daß cyclische Verbindungen mit Doppelbindungen bei Zimmertemperatur bis zu 100° nicht reagieren, und daß der aromatische Kern sich nicht hydrieren lasse, ist durch die Hydrierung der Cyclooctene und durch unsere Reduktion der Benzoesäure widerlegt. Der Methode von Sabatier und Senderens zeigt sich bei Verbindungen, die leicht isomerisierbar sind (z. B. Cyclooctan), die Platinmethode überlegen; dennoch bezweifeln wir, daß jede Umlagerung bei ihr ausgeschlossen sei, was Wallach⁵⁾ erwartet.

¹⁾ R. Willstätter und E. W. Mayer, B. **41**, 1475, 2199 [1908]; siehe auch B. **42**, 1850 [1909] und **43**, 1177 [1910].

²⁾ Unsere ersten Anwendungen der Hydrierungen mit Hilfe von Platin geschahen bei hochmolekularen Alkoholen (Phytol, Cholesterin, Oleinalkohol, Erucylalkohol), Kohlenwasserstoffen (Phyten, Cycloocten), einem Terpenalkohol (Geraniol), Alkaloiden und anderen ungesättigten Basen (Tropidin, Dimethylpiperidin, Dimethylgranatanin), Peroxyden (zur Bestimmung ihrer Struktur), endlich betrafen sie die Reduktion des aromatischen Kernes (Benzoesäure).

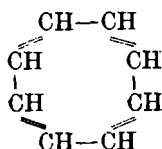
³⁾ B. **41**, 2938 [1908]; **42**, 1627 [1909]; **43**, 3393 [1910]; **44**, 2862 [1911].

⁴⁾ Z. Ang. **22**, 1492 [1909].

⁵⁾ A. **381**, 51 [1911].

Cyclo-octatetraen.

Der Kohlenwasserstoff von der Formel



ist eine gelbe Flüssigkeit von dem hohen spezifischen Gewicht 0.94; die Molekularrefraktion zeigt trotz der vier benachbarten Doppelbindungen keine Exaltation.

Vom Benzol ist das Cyclooctatetraen im chemischen Verhalten vollkommen verschieden; wie die folgenden Reaktionen zeigen, ist es ein wahres Cycloolefin:

1. Das Tetraen addiert bei Gegenwart von Platin rasch vier Mole Wasserstoff, während Benzol unter gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt.

2. Das Tetraen reduziert heftig Permanganat und addiert Brom sofort.

3. Es ist nicht leicht substituierbar, mit Salpeterschwefelsäure gibt es keine Nitroverbindung, sondern es verharzt.

4. Das Tetraen stabilisiert sich durch Umlagerung in Isomere mit Brückenbindungen.

Die physikalischen Eigenschaften der (monocyclischen) Kohlenwasserstoffe mit einem Ring von acht Atomen werden in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Sdp.	d_4^0	d_4^{20}	n_D^{20}	Mol.-Refrakt.	
					gef.	ber.
Cyclo-octan	150°	ca. 0.855	0.839	1.4586	36.47	36.82
Cyclo-octen	145°	0.871	0.855	1.4739	36.15	36.43
α -Cyclo-octadien	zwischen 135 u. 150°	0.884	—	—	—	—
β -Cyclo-octadien	143—144°	0.887	—	—	—	—
Cyclo-octatrien	147—148°	0.925	0.909	1.5248	35.74	35.64
Cyclo-octatetraen	Sdp. _{14 mm} 36°	0.943	0.925	1.5389	35.20	35.24

Zur Konstitution des Benzols und Naphthalins.

Da der neue Kohlenwasserstoff mit den abwechselnden vier einfachen und vier doppelten Bindungen ungesättigt ist, so beruht der Sättigungszustand der aromatischen Verbindungen nicht auf dem restlosen Wechsel zwischen einfachen und doppelten Bindungen. Daher

erscheint keine Erklärung für die Natur des Benzols mehr zulässig, welche den aromatischen Charakter aus dem Alternieren der einfachen und doppelten Bindungen ableitet. Die Kekulé'sche Formel ist ungeeignet, die Verschiedenartigkeit von Benzol und Cyclooctatetraen zu erklären. Auch die von A. Werner, sowie die von E. Knoevenagel entwickelten Anschauungen lassen diese Verschiedenheit nicht zum Ausdruck kommen. Namentlich aber spricht die Beschreibung des Cyclooctatetraens gegen die Theorie des Benzols und Naphthalins von Thiele, welche die Natur des Benzols lediglich als eine Folge seiner Peripherie erklärt. Der Sättigungszustand kann nicht mehr als Folge eines Ausgleichs der Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen betrachtet werden. Die Eigenschaften des Cyclooctatetraens sind unvereinbar mit dem Bild vom ringförmigen pollosen Magneten.

Hinsichtlich der Peripherie wären Cyclooctatetraen und das Benzol nach der Kekulé'schen Formel nicht wesentlich verschieden. Daher ist es notwendig, für die vierte Valenz eine besondere Art der Absättigung im Benzol anzunehmen, die nur eine zentrische sein kann. Und zwar handelt es sich um eine Absättigung, für welche die Bedingungen bei dem Ring von sechs, aber nicht bei dem von acht Atomen Kohlenstoff gegeben sind. Die Frage, warum ein solcher Zustand sich nur im Sechsring einstellt, ist bei der Erörterung der zentrischen Formel oft aufgeworfen worden. Ein Unterschied zwischen sechs- und achtgliedrigem Ring besteht in Bezug auf die Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum. Diese ist bei dem Achtring größer, nämlich selbst für den Fall des regulären Achtecks fast ein Drittel größer als zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen. Da das Cyclooctatetraen genau ebenso wie ein gewöhnliches Olefin reagiert, so sind seine Valenzen wie bei den Olefinen angeordnet; daraus ist zu schließen, daß sich bei der größeren Entfernung des Mittelpunktes die zentrische Absättigung nicht einzustellen vermag.

So erwacht die Formel des Benzols von Armstrong und von Baeyer zu neuem Leben. Sie hat den Vorzug, die Eigentümlichkeiten der drei Klassen von Biderivaten besser zu erklären als die Thielesche Darstellung der Formel von Kekulé.

In der üblichen Schreibweise (I) der zentrischen Formel scheint uns nicht deutlich zum Ausdruck zu kommen, daß der Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum für die zentrischen Valenzen, die mit längeren oder kürzeren Strichen gezeichnet wurden, irgend eine Bedeutung zukommt. Andererseits ist die Schreibweise (II) der Diagonalformel von Claus nicht mehr zulässig; Diagonalbindungen kennt man jetzt (z. B. im Bicyclo-octan), sie besitzen, isoliert existierend,

eine große Beständigkeit. Wir schlagen daher vor, die Benzolformel mit Valenzstrichen bis gegen den Mittelpunkt hin zu schreiben (III).



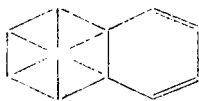
Die Molekularrefractionen müssen bei dieser Konstitutionsfrage außer Betracht gelassen werden, da sich Benzol, Cyclopentadien und Cyclooctatetraen in dieser Beziehung nicht charakteristisch unterscheiden.

Während die Eigenschaften des Cyclooctatetraens die zentrische Benzolformel stützen, sprechen sie nicht zugunsten der zentrischen Formel des Naphthalins von Bamberger, welche in diesem Kohlenwasserstoff ein monocyclisches System von zehn Kohlenstoffatomen annimmt:



Bamberger hat aus seinen wichtigen Untersuchungen über die Hydrierung der Naphthaline gefolgert, daß Benzol und Naphthalin gewisse Unterschiede zeigen: namentlich addiert Naphthalin leichter, es ist weniger gesättigt. Aber eben auf Grund dieser Erfahrungen schreibt Bamberger dem Naphthalin nicht eine andere Konstitution als dem Benzol zu, sondern eine gleichartige.

Auf Grund der zentrischen Formel des Benzols glauben wir das Verhalten des Naphthalins am besten zu erklären, wenn wir gemäß folgender Formel



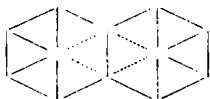
einen Kern zentrisch abgesättigt, den zweiten olefinisch¹⁾ konstituiert annehmen. In dieser Auffassung erinnert das Naphthalin an viele bicyclische Kondensationsprodukte der *o*-Diamine und des Brenzcatechins, die sich durch besondere Beständigkeit der an das Benzol angegliederten Ringe auszeichnen.

Vor der zentrischen Formel des Naphthalins von Bamberger hat unsere Auffassung den Vorzug, daß sie nicht die Tatsache preisgibt, die am sichersten festgestellt ist, nämlich die Existenz von Benzolkernen im Naphthalin. Die Unterschiede von Benzol im Ver-

¹⁾ Naphthalin ist in der Tat in Eisessiglösung gegen Permanganat unbeständig.

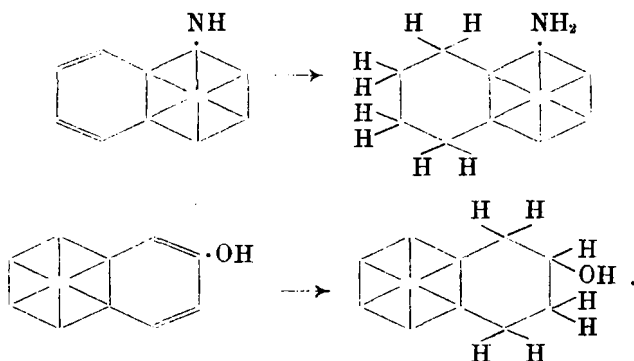
halten, die Reaktionsfähigkeit in den α -Stellen, die Übergänge in rein aromatische Hydroverbindungen werden sehr gut erklärt und die Eigenschaften der Derivate mit Substituenten in beiden Kernen widersprechen der Formel nicht.

Die unsymmetrische Formel des Naphthalins läßt allerdings (im Gegensatz zu einer symmetrischen, bizenstrischen Formel mit zwei



geschlossenen Sechsringen) Isomeren¹⁾ möglich erscheinen, welche nicht beobachtet worden sind, und sie nötigt zu der Annahme, daß sich in jedem Substitutionsprodukt eine der beiden möglichen Gruppierungen einstellt.

Da die α - und β -Amino- und -Oxy-naphthaline bei der Hydrierung teils *ar*-, teils *ac*-Verbindungen liefern, so wären die Substitutionsprodukte des Naphthalins selbst als *ar*- und als *ac*-Derivate zu betrachten, z. B.:



Experimenteller Teil.

N-Methyl-granatennin, $C_9H_{15}N$.

Bei der elektrolytischen Reduktion des Pseudopelletierins zur sauerstofffreien Base entstand als Nebenprodukt das Alkamin und zwar nach Willstätter und Veraguth²⁾ ein Gemisch der zwei geometrisch-isomeren *N*-Methyl-granatoline, die dem Tropin und ψ -Tropin entsprechen. Zur Verarbeitung auf das Granatennin hatten wir von

¹⁾ Hierauf soll an Hand einer neu aufgefundenen Isomerieerscheinung in einer späteren Abhandlung eingegangen werden.

²⁾ B. 38, 1984 [1905].

diesem Material 400 g angesammelt, und ferner diente uns dafür das reine ψ -Alkamin, welches wir aus 500 g Pseudopelletierin durch Reduktion in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium gewannen.

Die ungesättigte Base haben Ciamician und Silber¹⁾ durch 15-stündiges Erhitzen des Methyl-granatolins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° im Einschlußrohr erhalten. Wir führen die Wasserabspaltung durch Erhitzen mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure (Badtemperatur 180°) aus, also nach dem Verfahren der Tropidin-Gewinnung von A. Ladenburg²⁾. Es gibt hier ein noch glatteres Resultat als beim Tropin³⁾.

Das Methyl-granatenin haben Ciamician und Silber als Flüssigkeit vom Sdp. 186° beschrieben und in der Form von Derivaten analysiert. Unsere Präparate krystallisierten sehr leicht und zeigten bei eingetauchtem Thermometer den Schmp. 17.2—17.4°; den Siedepunkt beobachteten wir unter 9 mm Druck bei 62.0—62.2°, unter 732 mm bei 186—186.5° (Thermometer im Dampf); $d_4^{20} = 0.961$.

0.1635 g Sbst.: 0.4714 g CO₂, 0.1625 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 14.8 cem N (17°, 720 mm).

C₉H₁₃N. Ber. C 78.76, H 11.03, N 10.22.

Gef. » 78.63, » 11.12, » 10.30.

Die schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Permanganat, aber nicht Brom.

Das Pikrat bildet schwer lösliche, vierseitige Säulen, die sich erst bei 286° zersetzen. Das Jodmethylat krystallisiert wie Kochsalz. Es ist in Chloroform fast unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich; es löst sich in ca. 3 Tln. Wasser in der Hitze und in 20—25 Tln. bei 20°.

Das Chlorplatinat ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in langen Prismen mit Pyramidenflächen am Ende. Schmp. 221° (unter Zersetzung).

0.1862 g Sbst.: 0.0532 g Pt.

C₁₈H₃₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 28.51. Gef. Pt 28.57.

α -des-Dimethyl-granatenin, C₈H₁₁.N(CH₃)₂.

Das lang gesuchte Analogon von α -des-Methyltropidin entsteht in reinem Zustand, wenn die Destillation der quaternären Ammoniumbase aus Methyl-granatenin im Vakuum anstatt unter gewöhnlichem Druck ausgeführt wird. Nach dem Einengen der entjodeten Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe genügt für die Spaltung eine Badtemperatur von 100—110° bei einem Druck von 10 mm. Das Destillat wurde in einer gut gekühlten Vorlage in verdünnter Schwefel-

¹⁾ B. 26, 2744 [1893].

²⁾ A. 217, 118 [1882].

³⁾ cfr. R. Willstätter, A. 326, 28 [1902].

säure aufgefangen; daraus isolierten wir die *des*-Base in einer Ausbeute von fast 90% der Theorie. Wir destillierten sie, da beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck die Umwandlung in die β -Base erfolgt, nach dem Trocknen wieder im Vakuum, und zwar aus dem vor kurzem beschriebenen Fraktionierkolben¹⁾, um etwa zurückgebildetes Methylgranatenin abzutrennen. Übrigens konnten wir selbst in einer Portion von mehr als 500 g Jodmethylat aus roher α -Base keine Beimischung der bicyclischen Verbindung nachweisen, obwohl wir in der Behandlung mit Chloroform ein ausgezeichnetes Trennungsvorgehen besitzen. Hingegen ist aus dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Ammoniumhydroxyd bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck viel bicyclisches Amin zurückgebildet worden²⁾.

Das α -Dimethylgranatenin destilliert unter 8 mm Druck konstant bei 71—71.5° (Quecksilber im Dampf) als farbloses, leicht bewegliches und stark lichtbrechendes Öl von $d_4^0 = 0.925$ und $d_4^{20} = 0.910$. Es erstarrt beim Abkühlen nicht; sein Geruch ist schwach und erinnert an *des*-Dimethylpiperidin.

0.1243 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.1262 g H₂O. — 0.2302 g Sbst.: 0.6694 g CO₂, 0.2335 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 724 mm).

C₁₀H₁₇N. Ber. C 79.39, H 11.34, N 9.27.

Gef. » 79.36, 79.30, » 11.36, 11.35, » 9.38.

Die Base löst Wasser merklich und ist in kaltem Wasser schwer löslich; beim Erwärmen trübt sich die Lösung milchig.

In Salzsäure löst sich die α -Base klar auf, und sie gibt zum Unterschied von β beim Kochen keine Abscheidung von Granatal, indessen ein wenig Granatal-Geruch.

Das Chlorplatinat krystallisierte in schön ausgebildeten, rhombenförmigen Tafeln, die bei 168—169° schmelzen und erst bei etwas höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist in ca. 50 Tln. kaltem, in 9 Tln. kochendem Wasser löslich, in Alkohol sehr schwer löslich.

0.1793 g Sbst.: 0.0489 g Pt.

C₂₀H₃₆N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 27.38. Gef. Pt 27.27.

Das Jodmethylat ließ sich selbst aus unreiner α -Base leicht in reinem Zustand erhalten, da es in Aceton schon kalt sehr leicht, in Chloroform spielend löslich ist, zum Unterschied vom Jodmethylat des Methylgranatenins und von Tetramethylammoniumjodid, das bei der Einwirkung von Jodmethylat auf β -Dimethylgranatenin entsteht. In Wasser ist das Jodid in der Kälte ziemlich leicht, heiß leicht löslich, noch leichter in Äthyl- und Methylalkohol. Nadeln vom Schmp. 172—173° (unter Zersetzung).

¹⁾ Willstätter, Mayer und Hüni, A. 378, 149 [1910].

²⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, B. 38, 1988 [1905]; R. Willstätter und E. Waser, B. 43, 1178 [1910].

0.1974 g Sbst.: 0.1547 g AgJ.

$C_{11}H_{20}NJ$. Ber. J 43.30. Gef. J 43.46.

β -des-Dimethyl-granatenin, $C_8H_{11}N(CH_3)_2$.

Nach der allgemein üblichen Weise der erschöpfenden Methylierung liefert Methyl-granatenin das von Ciamician und Silber beschriebene Analogon des β -Methyltropidins, das gleich dem letzteren durch Säuren zersetzt wird. Da von der Base noch keine Analyse vorliegt, haben wir sie dafür durch Destillation hinlänglich gereinigt. Der Siedepunkt war, wie schon bekannt ist, nicht scharf, aber die Hauptmenge ging bei 720 mm Barometerstand zwischen 218° und 220° (Quecksilber im Dampf) über als ein farbloses Öl von durchdringendem, unangenehmem Geruch, der Übelkeit verursacht. $D_4^0 = 0.973$, $d_4^{20} = 0.959$.

0.2295 g Sbst.: 0.6702 g CO_2 , 0.2252 g H_2O . — 0.2023 g Sbst.: 16.95 cem N (16°, 723 mm).

$C_{10}H_{17}N$. Ber. C 79.39, H 11.34, N 9.27.

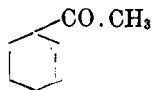
Gef. » 79.64, » 10.98, » 9.23.

Die β -Base ist in Wasser sehr schwer löslich und löst selbst nur sehr wenig Wasser. Beim Stehen an der Luft färbt sie sich braun und scheidet allmählich ein in Äther unlösliches Harz ab.

Bei der Spaltung mit Salzsäure lieferte das Dimethylgranatenin Granatal, aber nicht in quantitativer Reaktion. Daneben ließ sich merkwürdigerweise eine neue Base isolieren, die schöne Salze bildet. Sie ist von beiden Dimethylgranateninen wie auch vom Methylgranatenin verschieden, ihre Untersuchung haben wir aber noch nicht beendet.

Granatal (Δ^2 -Cyclo-octenon), $C_8H_{12}O$.

Das Granatal von Ciamician und Silber¹⁾ ist ein Homologes des Tropilens. Nachdem G. Merling²⁾ das letztere als Tetrahydro-benzaldehyd betrachtet hatte, vermuteten Ciamician und Silber³⁾ im Granatal ein Tetrahydro-acetophenon:



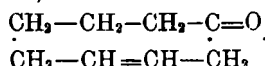
Bei gelinder Reduktion⁴⁾ mit Zinkstaub und Eisessig geht das Tropilen nicht in Hexahydro-benzaldehyd über, sondern in ein ge-

¹⁾ B. 26, 2746 [1893]. ²⁾ B. 24, 3116 [1891]. ³⁾ B. 29, 484 [1896].

⁴⁾ R. Willstätter, Verhandl. d. Ges. D. Naturf. und Ärzte, 70. Vers. zu Düsseldorf 1898, II, 110 und A. 317, 249 [1901].

sättigtes Keton, und zwar ein Isomeres des Suberons. Wir haben angenommen¹⁾, daß Tropilen Δ^1 -Cycloheptenon sei, und daß es infolge einer eigentümlichen Isomerisation bei der Reduktion ein Methyl-cyclohexanon liefere. Diese Auffassung ist vor kurzem von A. Kötze und R. Rosenbusch²⁾ bestätigt worden, die uns mit der zweckmäßigen Anwendung der Platinmetall-Reduktionsmethode zuvorgekommen sind. Tropilen läßt sich so zum Suberon reduzieren³⁾.

Unsere Betrachtung des Tropilens hat es seit langem wahrscheinlich gemacht, daß das Granatal als Kernhomologes ein Keton des Cyclooctens ist, und zwar, da es bei der Oxydation⁴⁾ mit Permanganat nur Adipinsäure, nicht Pimelinsäure liefert, Δ^2 -Cyclooctenon:



In der Tat läßt es sich mit Platin und Wasserstoff bequem zum Cyclo-octanon reduzieren, welches hierdurch viel leichter zugänglich wird und reiner entsteht als nach den früheren Methoden.

Das angewandte Granatal war unter 8 mm Druck bei 73.3—74.0° (Quecksilber im Dampf bis 40°) destilliert; $d_4^0 = 1.005$, $d_4^{20} = 0.990$. Wir vermischten 10 g von dem ungesättigten Keton unverdünnt mit 1 g Platinmohr und erzielten leicht die Sättigung mit Wasserstoff. Bei der Destillation des gebildeten Azelaons ging die Hauptfraktion unter 13 mm Druck bei 78.6—78.8° (Quecksilber im Dampf bis 60°) über, unter 713 mm bei 198—200° (korr. Sdp. 200—202°). Sie kristallisierte sofort und zeigte bei eingetauchtem Thermometer den Schmp. 29.5°, der sich durch Abpressen der Substanz auf Ton erhöhte auf 32.3—32.8°. O. Wallach⁵⁾ hat bei seinem durch das Oxim gereinigten Präparat den Schmp. 25—26° (nach Abpressen) beobachtet.

Es scheint, daß auch das Granatal bei der Reduktion Isomerisation erleiden kann; sogar bei der Behandlung mit Platin und Wasserstoff enthielt der Vorlauf des Azelaons eine Beimischung. Wir beabsichtigen, diese Frage weiter zu untersuchen.

Cyclo-octatrien, C_8H_{10} .

Bei dem Zerfall der quaternären Base aus α -Dimethylgranatenin entsteht neben Trimethylamin das Cyclooctatrien in reinem Zustand,

¹⁾ B. 31, 1545 [1898].

²⁾ B. 44, 464 [1911].

³⁾ Es ist höchstwahrscheinlich, daß Kötze und Rosenbusch Suberon erhalten haben, zum Beweise ist es aber nicht ganz ausreichend, wenn nur das Semicarbazon beschrieben wird, dessen Schmelzpunkt um 4° tiefer liegt als der des Hexahydrobenzaldehyd-semicarbazons.

⁴⁾ G. Ciamician und P. Silber, B. 29, 484 [1896].

⁵⁾ A. 353, 330 [1907].

namentlich, wenn die Destillation im Vakuum ausgeführt wird. Die Anwendung von vermindertem Druck bedeutet allgemeiner für die höher molekularen Verbindungen eine Verbesserung der Methode des erschöpfenden Methylierens. Die Badtemperatur brauchte nur auf etwa 100°, zum Schluß auf 115° gesteigert zu werden; die mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Vorlage wurde sorgfältig gekühlt. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff betrug z. B. aus 50 g Jodmethylat 12.9 g (Hauptfraktion bei nochmaliger Destillation im Vakuum) entsprechend 72% der Theorie, bei größeren Chargen war sie eher geringer. Wir haben in zehn Versuchen 133 g Cyclooctatrien dargestellt.

Der Kohlenwasserstoff wurde rasch isoliert und verarbeitet oder wenigstens in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt; beim Stehen bildet er, wenn Luftzutritt nicht vermieden wird, gallertige Häutchen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillierten wir ihn nochmals im Vakuum. Er siedet scharf bei 31.2—31.8° unter 8 mm, bei 33.5° unter 11 mm Druck (Quecksilber im Dampf); zum Schluß stieg die Temperatur etwas höher, weil die letzten Reste schwer aus einem gelatinösen Rückstand herausdestillierten. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt bei 147.2—148.2° (korr.).

0.1728 g Subst.: 0.5716 g CO₂, 0.1488 g H₂O. — 0.1442 g Subst.: 0.4786 g CO₂, 0.1222 g H₂O.

C₈H₁₀. Ber. C 90.50, H 9.50.
Gef. » 90.22, 90.52, » 9.64, 9.48.

Das Cyclooctatrien ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl von süßlichem Geruch, der an β-Cyclooctadien erinnert und Kopfschmerzen verursacht. Obwohl der Kohlenwasserstoff konjugierte Doppelbindungen enthalten muß, nämlich mindestens ein Paar, zeigt die Molekularrefraktion keine und die Molekulardispersion¹⁾ keine bedeutende Exaltation. Die Linien des Wasserstoffspektrums treten bei dem Kohlenwasserstoff wie bei Zimtsäureester in umgekehrter Reihenfolge auf. Unsere Bestimmung erfordert Nachprüfung, da sie nur mit einem Präparate ausgeführt worden ist; die Linie G₁ konnte, da sie sehr lichtschwach war, nur annähernd bestimmt werden.

Das spezifische Gewicht ist viel höher als das der Cyclooctadiene (α : $d_4^0 = 0.884$, β : 0.887) und auch etwas höher als das des Tropilidens ($d_4^0 = 0.908$). $D_4^0 = 0.925$, $d_4^{20} = 0.909$ (0.9086).

$n_C^{20} = 1.52281$, $n_D^{20} = 1.52810$, $n_F^{20} = 1.54131$, $n_G^{20} = 1.55322$.

¹⁾ Vergl. K. Auwers und F. Eisenlohr, B. 43, 806, 1545 [1910] und das Refraktometrische Hilfsbuch von A. Roth und F. Eisenlohr, Leipzig 1911.

Gef.	$M_n = 35.65$,	$M_D = 35.95$,	$M_{\beta-\alpha} = 1.05$,	$M_{\gamma-\alpha} = 1.72$.
Ber. f. C_8H_{10} $\bar{3}$.	$\gg = 35.28$,	$\gg = 35.54$,	$\gg = 0.84$,	$\gg = 1.34$.
	EM = +0.37,	$\gg = +0.41$,	$\gg = +0.21$,	$\gg = 0.38$.
	EZ = +0.35,	$\gg = +0.39$,	$\gg = 20\%$,	$\gg = 22\%$.

Reduktion nach der Platinmethode. Der Kohlenwasserstoff enthält den unversehrten Achtring ohne Brückenbindung, denn er addiert drei Mole Wasserstoff und liefert reines Cyclo-octan. Wir haben 2 g frisch destilliertes Trien unverdünnt mit 0.4 g Platinmohr versetzt und mit Wasserstoff gesättigt. Das gegen Kaliumpermanganat beständige Reduktionsprodukt zeigte den richtigen Sdp. 149—150.3° (korr.) und es krystallisierte; der Schmelzpunkt bei eingetauchtem Thermometer lag nur wenig zu tief, nämlich bei 11.6—11.8°, während unser reinstes Präparat¹⁾ bei 14° schmolz.

0.1410 g Sbst.: 0.4419 g CO₂, 0.1790 g H₂O.

C_8H_{16} . Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. \gg 85.47, \gg 14.21.

Bei der Oxydation des gesättigten Kohlenwasserstoffs mit konzentrierter Salpetersäure entstand nur reine Korksäure vom Schmp. 139.5°.

Cyclo-octatrien-dibromid (Dibrom-cyclo-octadien), $C_8H_{10}Br_2$.

Die Addition von Brom verläuft glatt nach dem Vorbild der Gewinnung des Butadien-dibromids von Thiele²⁾ und des Dibrom-cycloheptens von Willstätter³⁾. Wichtig ist sorgfältiger Ausschluß von Feuchtigkeit und die Reinheit des Chloroforms.

10.6 g Cyclooctatrien verdünnten wir mit etwa 106 g alkoholfreien Chloroforms. Bei —5 bis —10° ließen wir während 3 Stunden durch den Frankensteinschen Rührer 16 g Brom, gelöst in 80 g Chloroform, einfließen. Das Brom verschwand ohne die geringste Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb das Bromid, schwach bräunlich gefärbt, in theoretischer Ausbeute. Bei der Destillation im Vakuum bleibt die Substanz, obwohl sie schön übergeht, nicht ganz unverändert: das rohe Bromid liefert nämlich mit Dimethylamin glatt das Diamin, aus destilliertem Bromid entstand daneben stets Monoamin.

Das Dibromid siedet unter 9 mm Druck bei 129.5—130°, unter 14 mm bei 136—137.5° und destilliert als wasserhelles Öl, indem es

¹⁾ B. 43, 1181 [1910]. ²⁾ A. 308, 339 [1899]. ³⁾ A. 317, 256 [1901].

einen schwarzen Rückstand hinterläßt; schon in der Vorlage färbt es sich gelblich und beim Stehen dunkelbraun. Gegen Luftsauerstoff ist es nämlich ähnlich den Hydrobromiden des Cyclooctadiens merkwürdig unbeständig; es wird dadurch sofort gebräunt wie die ungesättigten Basen, die aus dem Bromid mit Dimethylamin entstehen. Auch im zugeschmolzenen Rohr läßt es sich nicht längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Der Geruch des Bromides ist rettichähnlich und süßlich, es reizt die Schleimhäute stark.

Mit Äther und Chloroform ist die Substanz mischbar, in den Alkoholen leicht löslich. $D_4^0 = 1.762$.

0.3951 g Sbst.: 0.5572 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{10}Br_2$. Ber. Br 60.11. Gef. Br 60.02.

Dimethylamino-cyclo-octatrien, $C_8H_9.N(CH_3)_2$.

Als Nebenprodukt beim Erhitzen des Cyclooctatrien-bromides mit Dimethylamin entstand eine Base, die von der Tetramethyldiamino-Verbindung durch fraktionierte Destillation im Vakuum leicht getrennt werden kann. Sie geht unter 10 mm Druck zwischen 81° und 91° als farbloses, leicht bewegliches Öl über. $D_4^0 = 0.946$, $d_4^{20} = 0.934$. Siedepunkt und Dichte liegen zwischen den Konstanten der beiden um zwei Wasserstoffatome reicheren *des*-Basen.

0.1526 g Sbst.: 13.05 ccm N (13° , 720 mm).

$C_{10}H_{15}N$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.52.

Die Base ist in kaltem Wasser merklich löslich, schwerer in warmem; dasselbe gilt für die Löslichkeit von Wasser in ihr. Sie zeigt gegen Sauerstoff die gleiche Empfindlichkeit wie das Diamin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bleibt sie wie α -*des*-Dimethylgranatenin unverändert.

Das Chlorplatinat krystallisiert aus Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, in kurzen, oft schief abgeschnittenen, vierseitigen Prismen. Schmp. (unter Zersetzung) 200° .

0.1390 g Sbst.: 0.0384 g Pt.

$(C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt)$. Ber. Pt 28.10. Gef. Pt 27.63.

Das Jodmethylat ist vom Derivat des α -Dimethylgranatenins ganz verschieden. Es ist nämlich in Chloroform äußerst schwer löslich. Aus Wasser, worin es in der Hitze ziemlich schwer, kalt schwer löslich ist, krystallisiert es in federförmigen Aggregaten von Prismen. Schmp. $224-225^\circ$ (unter Zersetzung).

0.1328 g Sbst.: 0.1067 g AgJ.

$C_{11}H_{18}NJ$. Ber. J 43.61. Gef. J 43.43.

Tetramethyldiamino-cyclo-octadien, $C_8H_{10}[N(CH_3)_2]_2$.

Da beim Erhitzen des Cyclooctatrien-dibromids mit benzolischer Dimethylamin-Lösung ein Gemisch von Diamin mit dem beschriebenen Monamin entsteht, ziehen wir die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor. Sie wird zwar selbst bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses von Dimethylamin nicht quantitativ, aber sie verläuft ganz glatt unter Ersatz beider Bromatome durch Aminogruppen, wenn man mit dem nicht destillierten Bromid arbeitet. Die reine Hauptfraktion von destilliertem Dibromid läßt hingegen stets eine geringe Menge (10 %, ungefähr) von Dimethylamino-cyclooctatrien entstehen.

Wir vermischten 85 g Dibromid langsam unter sorgfältiger Kühlung mit 416 g 20-proz. Lösung von Dimethylamin in Benzol (d. i. 6 Mole $NH(CH_3)_2$) und ließen die Flüssigkeit, in der rasch Dimethylamin-Bromhydrat auskristallisierte, anfangs in der Kältemischung und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch Ansäuern und Abheben des Benzols trennten wir das Reaktionsprodukt von unverändertem Bromid. Beim Abdampfen der benzolischen Schicht hinterblieben davon 13 g, die in konzentrierter Lösung aufs neue mit Dimethylamin reagierten. Aus der sauren Lösung isolierten wir das Diamin in einer Ausbeute von 42 g (d. i. 68% der Theorie).

Das Diamin stellt ein schwach gelbliches Öl dar, das bei tiefer Temperatur gelatineartig erstarrt. Sein Geruch ist narkotisch. Eigentümlich ist seine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff; es färbt sich rasch dunkelbraun, ähnlich wie die Pyrrole, zeigt aber nicht deren Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren. Die Base ist in Wasser nicht gerade leicht, aber beträchtlich löslich, in der Hitze ein wenig schwerer. Andererseits löst sie viel Wasser auf, doch erfolgt schon bei gelindem Erwärmen Entmischung.

Das Diamin destilliert in der Hauptmenge konstant bei 126—127° unter 14 mm Druck; $d_4^0 = 0.944$, $d_4^{20} = 0.935$.

0.1897 g Sbst.: 0.5178 g CO_2 , 0.1981 g H_2O . — 0.2186 g Sbst.: 28.4 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{12}H_{22}N_2$. Ber. C 74.15, H 11.42, N 14.43.

Gef. > 74.44, > 11.69, > 14.35.

Das Diamin ist ohne eine weitere Reinigung wahrscheinlich nicht homogen, sondern es scheint in der Hauptmenge aus einer gegen Säure beständigen, in geringer Menge aus einer leicht hydrolytisch spaltbaren Base zu bestehen. Als wir die Substanz einige Minuten mit 2-n. Salzsäure kochten, entstand wie bei der Tropilen- und der Granatal-Spaltung ein intensiv riechendes, stickstofffreies Öl (weniger als 10 %). Das aus der sauren Lösung wieder isolierte Diamin ist

gegen Mineralsäuren in der Hitze beständig, scheint also einheitlich zu sein. Auch die unten beschriebenen quaternären Verbindungen sind einheitlich.

Das Chlorplatinat ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich und kristallisiert in prismatischen Aggregaten. Es schwärzt sich bei 210° und zersetzt sich bei 220°.

0.1503 g Subst.: 0.0480 g Pt.

$C_{12}H_{24}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 32.29. Gef. Pt 31.94.

Das Brommethylat, $C_8H_{10}[N(CH_2)_3Br]_2$, erhielten wir übereinstimmend aus der Base mit Brommethyl (Analysen I, II) und unmittelbar aus dem Cyclooctatrien-bromid mit alkoholischer Trimethylaminlösung (Analyse III). Es ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und kristallisiert aus warmer äthyl- oder methylalkoholischer Lösung in schönen, glänzenden, vierseitigen Prismen, welche hygroskopisch sind. Schmp. 195—196° unter Zersetzung. Beim Kochen mit 50-proz. Kalilauge erfolgt Spaltung.

I. 0.1992 g Subst.: 0.1941 g AgBr. — II. 0.1433 g Subst.: 0.1464 g AgBr.
— III. 0.2065 g Subst.: 0.2008 g AgBr.

$C_{14}H_{28}N_2Br_2$. Ber. Br 41.62. Gef. Br I. 41.67, II. 41.65, III. 41.38.

Das entsprechende Jodid ist in Wasser spielend, in Chloroform äußerst schwer löslich. Aus Alkohol kristallisiert es in großen, breiten Spießeln vom Schmp. 170—171° (unter Zersetzung).

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz der Diammoniumbase, $C_8H_{10}[N(CH_2)_3]_2Cl_6Pt$, ist in 200—250 Tln. kalten Wassers löslich, auch schwer in warmem. Daraus kristallisiert es prächtig in kurzen, monoklinen Prismen und Tafeln mit vorwiegend rechtwinkliger Begrenzung, oft mit einspringenden Winkeln. Es ist kristallwasserfrei; einen Schmelzpunkt zeigt das Salz nicht, es schwärzt sich von 225° an.

I. 0.2015 g Subst.: 0.0617 g Pt. — II. 0.1763 g Subst.: 0.0543 g Pt.

$C_{14}H_{28}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 30.85. Gef. Pt I. 30.62, II. 30.80.

Tetramethyldiamino-cyclo-octan, $C_8H_{14}[N(CH_2)_2]_2$.

Nach unserem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ der Reduktion ungesättigter Basen läßt sich das Diamin zwar langsam, aber vollständig reduzieren. Die gesättigte Base, die in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig war, zeigte nicht die Sauerstoff-Empfindlichkeit des Diaminodiens. Sie destillierte unter 718 mm Druck bei 259—261° als ein schwach gelbliches Öl von mittlerer Konsistenz und schwachem, nicht unangenehmem Geruch. $D_4^0 = 0.926$, $d_4^{20} = 0.913$.

0.1754 g Subst.: 0.4658 g CO_2 , 0.2079 g H_2O .

$C_{12}H_{26}N_2$. Ber. C 72.64, H 13.22.

Gef. » 72.43, » 13.26.

¹⁾ B. 43, 1176 [1910].

Kohlenwasserstoff C_8H_8 aus Cyclo-octatrien-dibromid
mit Chinolin.

Bei vorsichtigem Erwärmen des Bromides mit der 4-fachen Menge trocknen Chinolins trat bei 150—170° Badtemperatur die Reaktion ein, bei welcher der Kolbeninhalt sich dunkel färbte. Bei 200° Außentemperatur ging die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes über. Wir erhitzen, bis nur reines Chinolin destillierte, und fügen das Übergehende in verdünnter Schwefelsäure auf. Der Kohlenwasserstoff wurde in einem Tropftrichterchen unverdünnt abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum über Natrium destilliert. Die Ausbeute an destilliertem Präparat betrug bei mehreren Versuchen nur 20 % der Theorie, z. B. 1.3 g aus 16.3 g Dibromid.

Der Kohlenwasserstoff destillierte konstant in engen Grenzen, unter 10 mm Druck zwischen 31.6° und 32.8°; bei 737 mm Barometerstand fanden wir den Siedepunkt nach Schleiermacher bei 142.8—143.8°. $D_4^0 = 0.927$, $d_4^{20} = 0.912$. Die Lichtbrechung ist außerordentlich stark; die 4 Linien des Wasserstoffspektrums erscheinen im Refraktometer wie beim Zimtsäureester und bei Cyclooctatrien in umgekehrter Reihenfolge.

$$n_C^{20} = 1.53460, n_D^{20} = 1.54107, n_F^{20} = 1.55764, n_G^{20} = 1.57243.$$

Für die Analyse haben zwei verschiedene Präparate gedient.

I. 0.1846 g Sbst.: 0.6220 g CO_2 , 0.1347 g H_2O . — II. 0.0754 g Sbst.: 0.2548 g CO_2 , 0.0517 g H_2O .

C_8H_8 . Ber. C 92.25, H 7.75.
Gef. » I. 91.89, II. 92.16, » I. 8.16, II. 7.67.

Der Kohlenwasserstoff ist farblos, sein Geruch ist schwächer als der des Tetraens und erinnert auffallend an Benzol. Bei längerem Stehen in geschlossenem oder offenem Gefäß beobachteten wir keine Veränderung, nach mehreren Wochen war der Siedepunkt noch der gleiche.

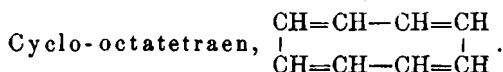
Brom addiert der Kohlenwasserstoff momentan, und er ist auch gegen Permanganat ganz unbeständig.

Infolge der Reduktion mittels der Platinmethode existieren in dem Molekül C_8H_8 Brückenbindungen, und die Substanz ist wahrscheinlich nicht einheitlich. Ihr gesättigtes Hydroderivat, das in seinen Eigenschaften dem Bicyclooctan nahesteht, ist nämlich nach der Analyse ein Gemisch etwa gleicher Teile von Bicyclo-octan (C_8H_{14}) und Tricyclo-octan (C_8H_{12}).

0.0978 g Sbst.: 0.3153 g CO_2 , 0.1015 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.18, H 12.81.
 C_8H_{12} . » » 88.81, » 11.19.
Gef. » 87.92, » 11.61.

Der reduzierte Kohlenwasserstoff siedet unter 728 mm Druck bei 136° (nach Schleiermacher); bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er keine Korksäure, sondern eine Säure, welche höher als die aliphatischen Dicarbonsäuren schmilzt.



Das Jodmethylat aus 35 g in der Kälte dargestellten Tetramethyldiamino-cyclooctadiens haben wir mit Silberoxyd entjodet und die Lösung vorsichtig bei 30—35° Badtemperatur im Vakuum bis auf ca. 100 ccm eingeeengt, was nicht ohne lästiges Schäumen möglich war. Die Lösung wurde dann aus einem kleinen Rundkolben (300—400 ccm) im Vakuum der Geryk-Ölpumpe weiter destilliert. Für den Zerfall der Ammoniumbase genügte eine Badtemperatur von 85—95°, während im Vakuum der Wasserstrahlpumpe Erhitzen auf 110° erforderlich war. Die Vorlage ist mit Kohlensäure-Äther gekühlt worden; in ihr verdichtete sich das Destillat als Eis, auf dem gelbe Öltröpfen schwammen. Eine zweite Vorlage mit konzentrierter Schwefelsäure diente zur Absorption von Trimethylamin. Im Destillationskolben hinterblieb bei der Darstellung des Tetraens viel mehr brauner Rückstand als sonst beim Zerfall quaternärer Ammoniumbasen.

Nach Beendigung der Destillation gaben wir Äther und verdünnte Schwefelsäure in die Vorlage und trennten sogleich einen Teil der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs ab (ca. 1 g enthaltend, d. i. fast $\frac{2}{5}$ der Ausbeute) für die Hydrierung nach der Platinmethode. Die größere Menge Kohlenwasserstoff wurde in ätherischer Lösung kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet, eingedampft und unter 14 mm Druck destilliert. Der Kohlenwasserstoff ging scharf bei 36.2—36.4° über (1.5 g) in Tropfen von gleichmäßig gelber Farbe, die sich bei wiederholtem Destillieren nicht änderte. Im Kolben hinterblieb etwas sirupöser Rückstand.

Bei einer anderen Darstellung beobachteten wir unter 17 mm Druck den Sdp. 42.2—42.4°.

Mit dem Präparate unseres Hauptversuchs ist die Bestimmung I. (Kugel im Rohr zertrümmert) ausgeführt worden; die anderen Analysen rühren von den Vorversuchen her (II. vom letzten, III. vom vorletzten Vorversuch), also von Präparaten, welche ähnliche Eigenschaften zeigten, aber etwas zu wenig Wasserstoff aufnahmen. Bei der Bestimmung III. ist die Kugel nicht zertrümmert worden; sie enthielt nach der Verbrennung Kohle, und es ist damit eine ergänzende Verbrennung ausgeführt worden.

I. 0.1543 g Sbst.: 0.5213 g CO₂, 0.1076 g H₂O.

II. 0.0951 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — III. 0.1183 g Sbst.: 0.3926 + 0.0056 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₈H₈. Ber. C 92.25.

H 7.75.

Gef. » I. 92.14, II. 91.94, III. 91.80, » I. 7.80, II. 7.66, III. 7.76.

Die Dichte und die Brechungskonstante sind sofort nach der Destillation bestimmt worden.

$D_4^0 = 0.943$, $d_4^{20} = 0.925$. Nach dreitägigem Stehen im Pyknometer war die Dichte noch 0.942 (d_4^0) und 0.925 (d_4^{20}). Das Präparat eines Vorversuches zeigte $d_4^0 = 0.940$ und $d_4^{20} = 0.921$.

Die Refraktion kann zunächst nur für Natriumlicht angegeben werden, da wir mit den Wasserstofflinien H_α, H_β und H_γ ein zu verschwommenes Bild erhielten¹⁾. Die Molekularrefraktion des Tetraens (M_D) zeigt keine Exaltation, sie stimmt noch genauer für den berechneten Wert als die Refraktion des Cyclooctatriens.

$n_D^{20} = 1.5389$; Mol.-Ref. gef. 35.20, ber. C₈H₈ \bar{M} 35.24. (Mit dem Präparat des letzten Vorversuchs wurde bestimmt: $n_D^{20} = 1.5382$; Mol.-Ref. 35.34.)

Das Cyclo-octatetraen ist gelb wie eine ätherische *p*-Chinonlösung (etwas intensiver gelb als eine 2-proz. Lösung; unser vorletztes Präparat war dieser Lösung farbäquivalent). Es besitzt starken, süßlichen Geruch, der Kopfschmerz verursacht; der Geruch ist intensiver als der des Cyclooctatriens (und β -Diens) und überdeckt den Äthergeruch. Beim Stehen in einem Luft enthaltenden Probierrglase (im Pyknometer sehr langsam) trübt sich die Flüssigkeit und scheidet amorphe Flocken ab, die in Äther unlöslich, in Xylol löslich sind. Der Kohlenwasserstoff, mit Chloroform verdünnt, addiert augenblicklich ohne Entbindung von Bromwasserstoff viel Brom; in Eisessiglösung reduziert er Permanganat ganz energisch. Beim Eintragen in Salpeterschwefelsäure unter Kühlung liefert die Substanz nur ein bräunliches Harz.

Reduktion des Cyclo-octatetraens mit Hilfe von Platin.

Die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde sofort nach der Gewinnung mit 1 g Platinmohr versetzt und unter Schütteln mit Wasserstoff bearbeitet, den sie begierig absorbierte. Die gelbe Lösung entfärbte sich dabei bald. Da die angewandte Substanzmenge nicht genau bekannt war, haben wir den aufgenommenen Wasserstoff nicht direkt, sondern durch Elementaranalyse des Reduktionsprodukts

¹⁾ Bei der Fortsetzung der Arbeit wird die Refraktion mit einem anderen Prisma des Pulfrich-Apparates geprüft werden.

bestimmt. Dieses ging unter 720 mm Druck zwischen 145° und 147° über (Siedepunkt des Cyclo-octans bei diesem Druck 147—148°) und besaß das spez. Gewicht 0.855 (d_4^0) und 0.841 (d_4^{20}) anstatt $d_4^{20} = 0.839$.

0.1012 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.1297 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. » 85.75, » 14.34.

Das Cyclo-octan krystallisierte nicht, es war also nicht vollkommen rein. Entweder ist unserem Cyclooctatetraen noch immer eine sehr kleine Menge von bicyclischem Isomerem beigemischt gewesen, oder die Reduktion nach der Platinmethode hat eine Verunreinigung bewirkt. In den Untersuchungen von Willstätter und Veraguth¹⁾ und Kametaka²⁾ war die Methode von Sabatier und Senderens für die Cyclooctene angewandt worden. Cyclooctan entstand so nie in reinem Zustand, es wurde teilweise (wie auch Cycloheptan) isomerisiert, wahrscheinlich zu methylierten Cyclohexanen. Hingegen haben wir reines Cyclooctan aus Cycloocten nach der Platinmethode gewonnen. Im vorliegenden Falle kann aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff, allerdings nur zum kleinsten Teile, ein bicyclisches Produkt entstanden oder es kann eine Isomerisation des Achtringes wie bei der Sabatier-Senderens-Methode, aber nur in Spuren, eingetreten sein.

Die Oxydation des Cyclo-octans aus dem Tetraen mit konzentrierter Salpetersäure hat Korksäure geliefert. Das Rohprodukt schmolz ein wenig zu tief, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser war die Säure rein und bildete federförmige Aggregate vom Schmp. 139—140°.

Mit dem isolierten Cyclooctatetraen haben wir die gleiche Reduktion erst nach dreitägigem Stehen vorgenommen, um zu ermitteln, ob in dieser Zeit ein nachweisbarer Betrag von bicyclischem Kohlenwasserstoff entstanden war. $\frac{3}{4}$ g Kohlenwasserstoff wurden ebenfalls in ätherischer Lösung hydriert, was 6 Stunden in Anspruch nahm. Das Volumen des absorbierten Wasserstoffs betrug nicht ganz so viel als für 4 Mole berechnet war. Der Siedepunkt des gesättigten Präparates war etwas zu tief, die Dichte ein wenig zu hoch, nämlich $d_4^0 = 0.857$, $d_4^{20} = 0.845$. Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Cyclo-octan eine Beimischung von Bicyclo-octan enthält, und die Analyse bestätigt dies.

0.1333 g Sbst.: 0.4201 g CO₂, 0.1655 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.61, H 14.39.

C₈H₁₄. » » 87.18, » 12.82.

Gef. » 85.95, » 13.89.

¹⁾ B. 40, 968 [1907]. ²⁾ B. 41, 1480 [1908].

Viel ungünstiger war das Ergebnis der Hydrierung mit den Präparaten unserer Vorversuche, bei welchen die Spaltung der quaternären Ammoniumbase nur im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vorgenommen worden ist. Die Vorlage ist nur mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, der Kohlenwasserstoff in Substanz isoliert und zweimal im Vakuum destilliert worden. Nach 5 Stunden haben wir die Reduktion begonnen, die Hydroderivate waren zufolge den Analysen Gemische von viel Bicyclooctan und wenig Cyclooctan.

I. 0.0954 g Sbst.: 0.3031 g CO₂, 0.1132 g H₂O. — II. 0.0976 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.1142 g H₂O.

Gef. I. C 86.65, H 13.28.

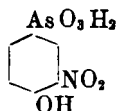
» II. » 86.93, » 13.09.

456. L. Benda und A. Bertheim: Über Nitro-oxy-aryl-arsinsäuren¹⁾.

{Aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur, und aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. November 1911.)

Unter den Derivaten der *p*-Oxyphenyl-arsinsäure, die auf Veranlassung von Ehrlich zu chemo-therapeutischen Zwecken dargestellt wurden, beansprucht, als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Heilmittels Salvarsan, die Mononitro-oxyphenyl-arsinsäure besonderes Interesse. Sie wurde zunächst durch geeignete Nitrierung der Phenol-arsinsäure erhalten und besitzt die Konstitution



einer 4-Oxy-3-nitro-phenyl-1-arsinsäure. Diese Orientierung der Nitro-Gruppe wird bewiesen durch die in der folgenden Abhandlung²⁾ zu beschreibende Bildungsweise derselben Nitrophenol-arsinsäure aus Nitro-arsanilsäure. Man darf wohl annehmen, daß auch eine zweite Nitrogruppe beim Eintritt in das Molekül der *p*-Oxyphenyl-arsinsäure in gleicher Weise orientiert wird, wie die

¹⁾ Vergl. hierzu D. R.-P. 224953 der Farbwerke Höchst vom 10. 6. 1909 (6. 8. 1910).

²⁾ Vergl. S. 3449 dieses Heftes.