

181. Richard Willstätter und Ernst Waser:
Zur Kenntnis der Cyclooctan-Reihe.

(Vierte Mitteilung¹⁾.)

[Aus dem Chem. Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]
 (Eingegangen am 11. April 1910.)

Die Kohlenwasserstoffe mit einem Ring von acht Atomen Kohlenstoff gehen aus dem Pseudopelletierin viel leichter und reiner hervor, als durch die Synthese aus Azelainsäure. C. Harries und L. Tank²⁾ haben Cycloocten aus Azelainsäure zu gewinnen versucht, aber das synthetische Produkt war zu unrein. Die gleiche Erfahrung hat sich bei der Reihe mit neun Atomen Kohlenstoff ergeben³⁾. N. Zelinsky's⁴⁾ Kohlenwasserstoff aus Sebacinsäure ist nicht⁵⁾ das wahre Cyclononan.

In der Reihe des Cyclooctans fehlt Cycloocten, während mehrere wasserstoffärmere Glieder bekannt sind. Aber eben Cycloocten wäre für die wichtigen Untersuchungen von C. Harries⁶⁾ über die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe ein erwünschtes Material. Wir haben die Lücke auszufüllen versucht und freuen uns, der schönen Arbeit von Harries eine Hilfe zu leisten.

Die neue Entwicklung der Hydrierungsmethoden macht das Cycloocten leicht zugänglich.

Aus *des*-Dimethyl-granatanin entsteht bei erschöpfender Methylierung α -Cyclooctadien:



ebenso wie Cycloheptadien aus *des*-Methyltropan. Gelingt es, die ungesättigten Amine zu reduzieren, was übrigens mit den älteren Verfahren, wie z. B. mit Natrium und Amylalkohol, nicht ausführbar ist, so führen die gesättigten Basen zu den einfach ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen.

Die sonst so fruchtbare Methode von Sabatier und Senderens war für die Derivate des Cycloheptans und Cyclooctans nicht geeignet;

¹⁾ Frühere Mitteilungen: Diese Berichte 38, 1975 [1905]; 40, 957 [1907]; 41, 1480 [1908].

²⁾ Diese Berichte 40, 4555 [1907].

³⁾ R. Willstätter und T. Kametaka, diese Berichte 40, 3876 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte 40, 3277 [1907].

⁵⁾ vfr. R. Willstätter und J. Bruce, diese Berichte 40, 3981, 3982 [1907].

⁶⁾ C. Harries und H. Neresheimer, diese Berichte 39, 2846 [1906]; C. Harries und L. Tank, diese Berichte 41, 1701 [1908]; C. Harries und H. v. Splawa-Neymann, diese Berichte 41, 3552 [1908].

denn bei der für die Hydrierung erforderlichen Temperatur werden nach Willstätter und Kametaka¹⁾ Cycloheptan und Cyclooctan isomerisiert.

Hier hilft die Reduktion mit Platin und Wasserstoff in der Kälte. Sie ist der Hydrierung mit Nickel überlegen, wenn es sich um Substanzen handelt, die bei höherer Temperatur Änderungen erleiden, namentlich bei der Berührung mit katalytisch wirkendem Metall.

Urheber der Platin-Methode sind S. Fokin und C. Paal.

S. Fokin²⁾ hat bemerkt, daß mit Hilfe von Platin Ölsäure in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur hydriert wird.

C. Paal und C. Amberger³⁾ und J. Gerum⁴⁾ hatten schon vorher mit Hilfe von Hydrosolen der Platinmetalle Nitrobenzol zu Anilin reduziert.

R. Willstätter und E. W. Mayer⁵⁾ haben die Angabe von S. Fokin verwertet, um Phytol, Cholesterin und andere nicht flüchtige Substanzen zu hydrieren, für welche die Methode von Sabatier und Senderens keine Anwendung finden konnte.

Dann hat C. Paal⁶⁾ mit seinen Schülern die Anwendung seiner kolloidalen Platinmetalle für verschiedenartige Reduktionen, namentlich für die der Fette, untersucht, und auch Fokin⁷⁾ hat die Methode weiter ausgearbeitet.

Wir haben nun mit Hilfe von Platinmohr und Wasserstoff, am besten durch Einwirkung auf die unverdünnte Substanz, Dimethylgratanin reduziert zum Dimethylamino-cyclooctan. Auch andere ungesättigte Basen, die nach den gewohnten Methoden nicht hydrierbar sind, Tropidin und »Dimethylpiperidin«, ließen sich auf die gleiche Weise glatt reduzieren.

Dimethylamino-cyclooctan liefert durch Destillation seines quaternären Ammoniumhydroxyds Cycloocten vom Sdp. 145°; der Koblenwasserstoff zeigt im Gegensatz zu dem beständigen β -Cyclooctadien merkwürdige Neigung zur Polymerisation. Er erinnert darin an das

¹⁾ Diese Berichte 41, 1480 [1908].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 607; Chem. Zentralbl. 1907, II, 1824.

³⁾ Diese Berichte 38, 1406 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte 40, 2209 [1907].

⁵⁾ Diese Berichte 41, 1475, 2199 [1908]; siehe auch R. Willstätter und E. Hauenstein, diese Berichte 42, 1842, 1850 [1908].

⁶⁾ C. Paal und J. Gerum, diese Berichte 41, 2273 [1908]; 42, 1553 [1909]; C. Paal und K. Roth, diese Berichte 41, 2282 [1908] und 42, 1541 [1909]; C. Paal und W. Hartmann, diese Berichte 42, 2239, 3930 [1909]; 43, 243 [1910].

⁷⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 22, 1496 [1909]; Ztschr. f. analyt. Chem. 48, 337 [1909].

freilich noch weit unbeständigeres α -Cyclooctadien, das nach C. Harries¹⁾ die Doppelbindungen in Δ 1.5 enthält.

Unsere Arbeit hat uns noch eine weitere Gelegenheit geboten, den Fortschritt in der Reduktionstechnik auszunützen.

Cyclooctan war von R. Willstätter und H. Veraguth²⁾ durch Hydrierung von Cyclooctadien nach Sabatier und Senderens erhalten worden — indessen nicht in ganz homogenem Zustand. Es destillierte von 145—148° (unkorr.), nur die höher siedende Fraktion des Präparates krystallisierte und gab bei der Oxydation reine Korksäure. R. Willstätter und T. Kametaka³⁾ suchten die Hydrierung zu verbessern durch Einhaltung einer möglichst tiefen Temperatur, aber mit ungünstigem Ergebnis. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde langsamer reduziert und noch stärker isomerisiert.

Mit Platinmohr und Wasserstoff lässt sich aus Cycloocten in der Kälte der gesättigte Kohlenwasserstoff völlig rein darstellen. Er siedet scharf bei 150° und besitzt den Schmp. 14.5°.

Experimenteller Teil.

1^t-des-Dimethyl-granatanin, C₈H₁₃.N(CH₃)₂.

Bei der Destillation des Methylgranatanin-methylammoniumhydroxyds erhält man neben der monocyclischen Base viel zurückgebildetes Methyl-granatanin. Für den Abbau zum Cyclooctadien genügt es wohl, die Addition von Jodmethyl in alkoholischer Lösung vorzunehmen und das ausfallende Methylgranatanin-jodmethyleat abzutrennen, aber die Untersuchung des Dimethylamino-cyclooctans machte die Gewinnung von reuem *des*-Dimethylgranatanin notwendig.

Von den Salzen des Methyl-granatanins und der *des*-Base zeigen die Jodhydrate und Pikrate die größten Löslichkeitsunterschiede.

In 100 Tln. Wasser lösen sich bei 15° 13.9 Tle. Methylgranatanin-jodhydrat, aber 32.3 Tle. Dimethylgranatanin-jodhydrat.

Pikrat von	Methylgranatanin	<i>des</i> -Dimethylgranatanin
Schmelzpunkt	Zersetzung bei ca. 290°	165.5—166°
In Wasser	schwer löslich	schwer löslich
In Alkohol	ziemlich schwer löslich	schwer löslich
In Aceton	kalt schwer, warm ziemlich schwer löslich	leicht, warm sehr leicht löslich
In Chloroform	ziemlich schwer löslich	leicht, warm spielend löslich

Die Trennung der zwei Basen mittels ihrer Salze gelingt indessen nicht gut; es ist vorzuziehen, nach der exakteren, wenn auch um-

¹⁾ Diese Berichte 41, 671 [1908].

²⁾ Diese Berichte 40, 957 [1907].

³⁾ Diese Berichte 41, 1480 [1908].

ständlichen Methode von Willstätter und Veraguth das Gemisch mit Hilfe der Jodmethylate zu trennen. Das Derivat des bicyclischen Amins ist in Chloroform so gut wie unlöslich, das des monocyclischen spielend löslich. Das mit Chloroform extrabierte Jodmethylat wird durch Schütteln mit gefälltem Chlorsilber in Chlorid umgewandelt und dieses nach scharfem Trocknen durch Destillation unter verminderterem Druck in *des*-Dimethylgranatanin und Chlormethyl gespalten. Nur ein kleiner Teil der beiden Komponenten vereinigt sich in der Vorlage wieder zu quaternärem Salz; das Amin wird davon durch Aufnehmen mit niedrig siedendem Petroläther abgetrennt und schließlich im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute an destillierter Base betrug 120 g aus 426 g Methylgranatanin-jodmethylat.

Das *des*-Dimethylgranatanin siedet etwas höher als Methylgranatanin, nämlich (Quecksilber im Dampf) bei 80° unter 9 mm, bei 95° unter 19 mm, bei 210—210.5° unter 760 mm Druck. Die Dichte ist ein geringes niedriger als Willstätter und Veraguth sie bei ihrem etwas weniger reinen Präparat beobachtet haben, nämlich $d_4^0 = 0.910$.

0.2460 g Sbst.: 0.7096 g CO₂, 0.2763 g H₂O.

C₁₆H₁₉N. Ber. C 78.35, H 12.50.

Gef. » 78.67, » 12.57.

Dimethylamino-cyclooctan, C₈H₁₅.N(CH₃)₂.

Die Reduktion der ungesättigten Base verläuft am schnellsten, wenn man sie unverdünnt verwendet; diese Arbeitsweise erleichtert auch die Gewinnung der reinen Substanz und macht sie quantitativ.

Wir füllten 15.3 g Base mit 3 g Platinmohr, das durch Reduktion mit Formaldehyd dargestellt war, in einen sog. Einschlußkolben, dessen Hals lang und umgebogen war und verbanden diesen durch ein T-Stück mit dem Gasometer, dessen Wasserstoff-Füllung unter Druck stand. Durch das T-Rohr ließ sich das Gefäß vor Beginn der Reduktion luftfrei pumpen. Der Kolben wurde mit Hilfe eines Exzenters geschüttelt. Unter solchen Umständen war die Reduktion an einem Tage beendet, so daß die Base in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat und in Eisessig gegen Brom beständig war. Dennoch ließen wir die Einwirkung des Wasserstoffs noch mehrere Tage andauern, damit keine Spur ungesättigter Base beigemischt sein konnte. Zu dieser Vorsicht gab die Polymerisation des aus dem Reduktionsprodukt gewonnenen Cyclooctens Anlaß, da sie den Verdacht einer Beimischung von Cyclooctadien erweckte.

Das Dimethylamino-cyclooctan ist ein leicht bewegliches Öl von eigentümlichem, mild-narkotischem Geruch; es löst sich in kaltem Wasser schwer, in heißem noch schwerer. Der Siedepunkt liegt höher

als derjenige des ungesättigten Amins, nämlich unter 11 mm Druck bei 86—86.5°, unter 760 mm bei 216—217°.

$d_4^0 = 0.900$, $d_4^{20} = 0.883$, $n_D^{20} = 1.4790$. Mol.-Refr. Ber. 49.95. Gef. 49.78.

I.) 0.3370 g Sbst.: 0.9517 g CO₂, 0.4075 g H₂O. — II. 0.2495 g Sbst.: 0.7054 g CO₂, 0.3035 g H₂O. — III. 0.1843 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 717 mm). — IV. 0.1981 g Sbst.: 16.0 ccm N (18.5°, 721.5 mm).

C₁₀H₂₁N. Ber. C 77.33, H 13.64, N 9.03.

Gef. » I. 77.02, II. 77.11, » I. 13.53, II. 13.61, » III. 8.79, IV. 8.99.

Das Chlorplatinat ist kalt schwer, heiß mäßig löslich und bildet lange, orangegelbe, vierseitige Prismen und Nadeln, die allmählich zerfallen und sich in Aggregate von derberen, tiefer gefärbten Prismen verwandeln. Schmp. 183—184°. Krystallwasserfrei.

0.3827 g Sbst.: 0.1039 g Pt.

C₂₀H₄₄N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 27.00. Gef. Pt 27.15.

Das Jodmethylyat krystallisiert in langen Nadeln, die bei 270—271° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in $\frac{1}{2}$ Tl. Wasser in der Kälte, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Chloroform.

0.2004 g Sbst.: 0.1576 g AgJ.

C₁₁H₂₄NJ. Ber. J 42.72. Gef. J 42.51.

Cycloocten, C₈H₁₄.

Die quaternäre Base aus dem beschriebenen Jodmethylyat wurde im Vakuum eingeengt und unter gewöhnlichem Druck destilliert; ein Drittel des Gewichts vom Dimethylamino-cyclooctan erhielten wir als Cycloocten, daneben bildete sich Ausgangsbasis zurück.

Der Kohlenwasserstoff besitzt einen starken, an Petersilie erinnernden Geruch. Er entfärbt Permanganat sowie Bromlösung sofort; mit Schwefelsäure gibt er in alkoholischer Lösung keine Färbung.

Cycloocten destilliert vollkommen konstant bei 143.5° unter 730 mm Druck (Siedepunkt korrig. 145°). $d_4^0 = 0.871$, $d_4^{20} = 0.855$. Die Brechungskonstante n_D^{20} fanden wir mit zwei Präparaten = 1.4739 und 1.4736. Daraus ergibt sich nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ die Molekularefraktion 36.15 bzw. 36.12; ber. 36.43.

0.2288 g Sbst.: 0.7327 g CO₂, 0.2672 g H₂O. — 0.2417 g Sbst.: 0.7718 g CO₂, 0.2784 g H₂O.

C₈H₁₄. Ber. C 87.18, H 12.82.

Gef. » 87.33, 87.09, » 13.06, 12.89.

Bei häufigen Destillationen von drei verschiedenen Präparaten beobachteten wir Schäumen, das bald schwächer, bald heftiger auftrat

¹⁾ Das Präparat für Bestimmung I und III war durch Reduktion in Ätherlösung, für II und IV unverdünnt dargestellt.

und die Destillation mitunter sehr erschwert. Im Kolben blieb stets eine kleine Menge gallertiger Substanz zurück, die sich beim Anreiben mit Lösungsmitteln in ein weißes Pulver verwandelte.

Frisch destillierte Präparate waren rein; ein solches addierte in Chloroformlösung genau 1 Mol. Brom:

0.2474 g Sbst. entfärbten 0.3591 g Brom, d. i. 99.98% der Theorie.

Ein etliche Zeit aufbewahrtes Präparat nahm hingegen weniger Brom auf (95%) und gab eine flockige Fällung mit Alkohol.

Die Polymerisationsprodukte waren übrigens nicht rein, und sie zeigten etwas differierende Löslichkeit. Beim Kochen am Rückflußkühler erhielten wir ein Polymeres reichlich als eine in Xylol sehr leicht lösliche, in der Hauptsache in Äther unlösliche amorphe Masse. Sie war aber, wie die Analyse mehrerer Präparate zeigte, nicht sauerstofffrei.

0.1025 g Sbst.: 0.8157 g CO₂, 0.1142 g H₂O. — 0.0760 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 0.3067 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

(C₈H₁₄)_n. Ber. C 87.18, H 12.82.

Gef. » 84.00, 84.56, 83.56, » 12.47, 12.96, 12.16.

Brom-cyclooctan, C₈H₁₅Br.

Cycloocten addiert Bromwasserstoff in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ. Das Hydrobromid ist ein Öl von süßlichem, pfefferminzartigem Geruch. Sdp. 90.5—91.5° unter 10 mm Druck; d₄⁰ = 1.309, d₄²⁰ = 1.290; n_D²⁰ = 1.5112.

Mol.-Refr. Ber. 44.70. Gef. 44.87.

0.2653 g Sbst.: 0.2606 g AgBr.

C₈H₁₅Br. Ber. Br 41.84. Gef. Br 41.80.

Das Bromid liefert mit Magnesium und Kohlendioxyd die Cyclooctan-carbonsäure, deren Untersuchung wir begonnen haben.

Cyclooctan, C₈H₁₆.

Die Reduktion von Cycloocten mit Platinmohr und Wasserstoff haben wir ebenso wie die der ungesättigten Base ohne Lösungsmittel ausgeführt; sie dauerte zwei Arbeitstage und lieferte Cyclooctan in völlig reinem Zustand. Der so bereite Kohlenwasserstoff destilliert im Gegensatz zu dem nach der Methode von Sabatier und Senderens dargestellten Präparat (Sdp. 145.3—148°) vom ersten bis zum letzten Tropfen in engen Grenzen, nämlich bei 147.3—148.3° unter 709 mm (korrig. Sdp. 149.6—150.6°). Er krystallisiert leicht und zeigt bei eingetauchtem Thermometer den Schmp. 14.2—14.4°, während von dem früher beschriebenen Präparat nur die höchst siedenden Anteile den Schmp. 11.5° erreicht hatten.

Wir haben mit der reinen Substanz die Dichte und die Refraktionskonstante nachgeprüft: $d_4^{20} = 0.839$, $n_D^{20} = 1.4586$, Mol.-Refr. gef. 36.47, ber. 36.82 (nach Willstätter und Bruce¹⁾): $n_D^{20} = 1.4578$, Mol.-Refr. 36.58).

0.1559 g Sbst.: 0.4888 g CO₂, 0.2013 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. » 85.51, » 14.45.

Weitere Reduktionen mit Hilfe von Platin: Tropan.

Tropidin (3.5 g mit 0.7 g Platinmohr) wurde in ätherischer Lösung am Schüttelapparat unter Einwirkung von Wasserstoff gebracht. Nach einem Tage war die Base gesättigt, so daß eine Probe in Schwefelsäure gegen Permanganat gänzlich beständig blieb.

Tropan ist hierdurch leicht zugänglich geworden. Den Siedepunkt desselben fanden wir etwas niedriger, als er in der Literatur verzeichnet ist, nämlich bei 163—165° (korrig.). Die Base zeigte die Mischbarkeit mit kaltem und Schwerlöslichkeit in wärmerem Wasser und die charakteristische Dimorphie des Chlorplatinates. Analysiert wurde das Tropau selbst und das bei seiner erschöpfenden Methylierung entstehende Cycloheptadien (Sdp. 120.4—121.4° korrig.).

0.2691 g Sbst.: 0.7540 g CO₂, 0.2916 g H₂O. — 0.2544 g Sbst.: 25.85 ccm N (16°, 722.5 mm).

C₈H₁₅N. Ber. C 76.72, H 12.08, N 11.20.

Gef. » 76.42, » 12.13, » 11.20.

0.1908 g Sbst.: 0.6239 g CO₂, 0.1825 g H₂O.

C₇H₁₆. Ber. C 89.29, H 10.71.

Gef. » 89.18, » 10.70.

1-Dimethylaminopentan, C₅H₁₁N(CH₃)₂.

20 g »Dimethylpiperidin« reduzierten wir unter Anwendung von 4 g Platinmohr. Das Reduktionsprodukt war vollkommen gesättigt. Es siedet 4° höher als Dimethylpiperidin, nämlich bei 122—123° (korrig.). Die Base zeigt scharfen, piperidinähnlichen Geruch; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr schwer löslich. $d_4^0 = 0.755$, $d_4^{20} = 0.743$; $n_D^{20} = 1.4083$.

Mol.-Refr. Ber. 38.24. Gef. 38.21.

0.1664 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.2187 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.1639 g H₂O. — 0.1601 g Sbst.: 17.75 ccm N (15°, 724.5 mm).

C₇H₁₇N. Ber. C 72.95, H 14.88, N 12.17.

Gef. » 73.02, 73.08, » 14.71, 14.98, » 12.31.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3982 [1907].

Chlorplatinat. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem ziemlich leicht, in siedendem Aceton sehr leicht, in kaltem beträchtlich löslich. Hieraus krystallisiert es in derben, vierseitigen Tafeln, aus Wasser in zugespitzten Prismen. Schmp. 127—128°.

0.0803 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

$C_{14}H_{26}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 31.15. Gef. Pt 31.01.

Jodmethylat. Nadeln vom Schmp. 222—223°, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform.

0.3360 g Sbst.: 0.3058 g AgJ.

$C_9H_{20}NJ$. Ber. J 49.37. Gef. J 49.19.

182. Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright: Studien über Absorptionsspektren. I. Gesättigte Jodverbindungen.

[Aus dem Sir Donald Currie - Laboratorium der Universität Belfast.]

(Eingegangen am 8. April 1910.)

Aus den Arbeiten von Hartley und anderen ist seit langem bekannt, daß organische Verbindungen allgemein in zwei Hauptklassen geteilt werden können, solche mit selektiver Absorption und solche, deren Spektrum keine Absorptionsbänder aufweist. Ferner wurde festgestellt, daß die Körper, welche selektive Absorption zeigen, fast stets Glieder ungesättigter Reihen sind; sie enthalten doppelte Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder zwischen einem Kohlenstoff- und einem andern mehrwertigen Atom. Gesättigte Verbindungen, z. B. die Paraffine, zeigen in den üblichen Lösungen kein Absorptionsband; selbst Körper, wie die Fettsäuren, die die ungesättigte Gruppe CO . enthalten, besitzen keine merkliche selektive Absorption. Weiter hat man beobachtet, daß bis zu einem gewissen Grade selektive Absorption und tautomere Umwandlung mit einander in Zusammenhang stehen. Dadurch wird das Problem in beträchtlichem Maße kompliziert; denn man kann annehmen, daß die Farbe der Verbindung auf das Vorliegen der einen oder der anderen Form zurückzuführen ist, oder daß sie verursacht wird durch den Übergang der einen isomeren Modifikation in die zweite.

Um dieser Komplikation so weit wie möglich aus dem Wege zu gehen, haben wir eine Untersuchung der einfachen Jodderivate begonnen. Nach den üblichen Anschauungen über chemische Struktur bietet sich in diesen Verbindungen kaum die Möglichkeit tautomerer