

3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure.

12 g 3-Nitro-4-dimethylamino-phenyl-arsinsäure werden mit 30 ccm 40-prozentiger Natronlauge 3—4 Stunden auf 85° erwärmt. Hierauf wird die noch stark nach Dimethylamin riechende Flüssigkeit mit 70 g Eis verdünnt und mit 25 ccm Salzsäure ($s = 1.2$) angesäuert. Nach kurzer Zeit krystallisiert die Nitro-phenol-arsinsäure, oft noch schwach gefärbt, in guter Ausbeute aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser (Tierkohle) wird sie rein erhalten und zeigt dann alle von L. Benda und A. Bertheim¹⁾) beschriebenen Eigenschaften.

0.2202 g Sbst.: 0.1304 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_6O_6NAs$. Ber. As 28.52. Gef. As 28.57.

Tetramethyl-tetraamino-arsenobenzol.

5.8 g 3-Nitro-4-dimethylamino-phenyl-arsinsäure werden in 250 ccm Wasser und 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH gelöst, 5 g $MgCl_2$ und 50 g Hydrosulfit hinzugefügt und 50—60° 2 Stunden gerührt. Hierbei scheidet sich die Arsenoverbindung als gelber, flockiger Niederschlag aus; dieser wird abgesaugt, sehr gut mit Wasser ausgewaschen, hierauf in der berechneten Menge methylalkoholischer Salzsäure und 20 ccm Methylalkohol gelöst und in Äther einfiltriert. Dabei scheidet sich das Tetrahydrochlorhydrat als zart gelblichweißes Pulver aus. Wie meistens bei solchen Arsenoverbindungen fiel bei der Analyse der Arsengehalt etwas kleiner aus als es die Theorie erfordert, indem sich die letzten Verunreinigungen nur schwer ganz entfernen lassen.

0.3422 g Sbst.: 0.1780 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{16}H_{26}N_4Cl_4As_2$. Ber. As 26.50. Gef. As 25.2.

66. Richard Willstätter und Michael Heidelberger: Zur Kenntnis des Cyclo-octatetraens²⁾.

(Sechste Mitteilung³⁾) zur Kenntnis der Cyclooctan-Reihe.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. Februar 1913.)

Die Aufgabe unserer Untersuchung war eine Nachprüfung der Beschreibung, die in der ersten Mitteilung über das Cyclo-octatetraen von Willstätter und Waser⁴⁾) gegeben worden ist, und

¹⁾ B. 44, 3447 [1911].

²⁾ Die mitgeteilten Versuche sind im Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt worden.

³⁾ Frühere Mitteilungen: B. 38, 1975 [1905]; 40, 957 [1907]; 41, 1480 [1908]; 43, 1176 [1910]; 44, 3423 [1911].

⁴⁾ B. 44, 3423 [1911].

ihre Ergänzung besonders in Bezug auf die optischen Konstanten. Die Wiederholung hat die veröffentlichten Angaben bestätigt. Die Struktur des Kohlenwasserstoffs und auch seine Reinheit hat sich aus der Hydrierung mit Wasserstoff und Platin ergeben, wobei vier Mole Wasserstoff addiert werden unter Bildung von Cyclo-octan. Die Wasserstoffaufnahme unter diesen Bedingungen bedeutet freilich heute nicht mehr einen charakteristischen Unterschied gegenüber dem Benzol, da einige Zeit nach der Auffindung des Kohlenwasserstoffs Willstätter und Hatt¹⁾ auch die Hydrierung der aromatischen Verbindungen unter den gleichen Bedingungen erzielt haben. Immerhin hebt sich auch jetzt noch das Tetraen vom Benzol ab durch die größere Geschwindigkeit bei dieser Hydrierung unter gleichen Bedingungen.

Im übrigen aber bleiben die großen Unterschiede bestehen zwischen dem Benzol und dem Tetraen, da sich in diesem die vier Doppelbindungen nicht kompensieren.

Das Tetraen wirkt heftig reduzierend auf Kaliumpermanganat. Es addiert Brom in sehr verdünnter, stark abgekühlter Lösung; nach Aufnahme von zwei Atomen bleibt die Reaktion stehen, das Dibromid reagiert in verdünnter Lösung nicht mehr mit Brom. Auch ein Mol Bromwasserstoff nimmt der Kohlenwasserstoff sehr leicht auf, während dieses Reagens bekanntlich nicht von aromatischen Verbindungen addiert wird.

Eine glatte Substitution des Cyclo-octatetraens ist auch bei unseren neuen Versuchen nicht ausführbar gewesen, selbst mit Benzoylnitrat²⁾, das so sicher und mild zu wirken pflegt, ist die Nitrierung nicht gelungen; nach der Behandlung damit war der Kohlenwasserstoff in ein Öl verwandelt, das nur ein Prozent Stickstoff enthielt.

Darstellung und Eigenschaften.

Die einzige erhebliche Abänderung des Verfahrens von Willstätter und Waser bestand darin, daß die Destillation der Ammoniumbase aus Tetramethyldiamino-cyclo-octadien bei noch niedrigerem Druck und daher bei noch tieferer Zerfalltemperatur ausgeführt worden ist.

Das Jodmethylat des Diamins wurde in konzentrierter lauwarmer Lösung zur Suspension des Silberoxyds gegeben unter starkem Schütteln, zur Vermeidung von Klumpenbildung, und unter zeitweisem Kühlen. Ein großer Überschuß von Silberoxyd ist zu vermeiden, da Silberoxyd auf die ungesättigte Base oxydierend einwirkt. Während bei den veröffentlichten Versuchen die Zersetzung der Ammoniumbase bei etwa 90° Badtemperatur erfolgte,

¹⁾ B. 45, 1471 [1912].

²⁾ Nach F. Francis, Soc. 89, 1 [1906] und B. 39, 3798 [1906].

haben wir jetzt nach dem Einengen im gewöhnlichen Wasserstrahlpumpen-Vakuum die Spaltung des quaternären Hydroxyds unter Drucken von 0.02 bis höchstens 0.2 mm bei einer Badtemperatur zwischen 30° und 45° vornehmen können. Die Destillationsvorlage ist mit Kohlensäure-Äther-Mischung gekühlt worden. Um das mitunter äußerst lästige Schäumen zu verhüten, haben wir die Zersetzung in einem aus zwei Kolben bestehenden Apparat vorgenommen. Die eingeeengte Lösung befand sich in einem Jenaer Kolben, der durch eine Glasröhre mit weitem Hahn mit einem zweiten Rundkolben verbunden war. In diesem waren nur einige Bimssteinstücke. Sobald die Flüssigkeit im ersten Kolben schäumt, läßt man ein paar Tropfen in den schon auf 40° erwärmten zweiten Kolben übersteigen und schließt dann den Hahn. Nach der Zersetzung der Ammoniumbase in dem zweiten Gefäß wird langsam der Hahn wieder geöffnet. Wenn gegen Ende der Operation das Schäumen nachläßt, bleibt der Hahn offen.

Die Ausbeute bei sechs neuen Darstellungen schwankte zwischen 10 und 20% der Theorie; wir konnten also darin die Angaben von Willstätter und Waser nicht erheblich übertreffen. Bei Versuchen mit kleinen Mengen war die Ausbeute besser als beim Verarbeiten größerer; z. B. erhielten wir aus 65 g Tetramethyldiamin 4.3 g Tetraen (das ist 12.3% der Theorie), aus 12 g aber 1.205 g (das ist 18.7 %).

Das Cyclo-octatetraen ist ein zweites Mal über metallischem Natrium destilliert worden und zwar im Vakuum der Geryk-Pumpe, wobei es unterhalb der Zimmertemperatur übergang. Die Flüssigkeit destillierte stets (auch bei wiederholter Destillation) gleichmäßig gelb, der angezogene ungefähre Vergleich mit der ätherischen Chinonlösung ist zutreffend. Das Spektrum des Kohlenwasserstoffs weist keine Absorptionsbänder, sondern Endabsorption im Violett auf. Bei einer Schicht von 5 mm beginnt diese bei $\lambda = 462 \mu\mu$, bei 30 mm Schicht schon im Grün bei 490 $\mu\mu$.

Beim Abkühlen erstarrt der Kohlenwasserstoff zu einer hellgelben krystallinischen Masse, die bei ungefähr -27° schmilzt. Eine dünne Schicht des Kohlenwasserstoffs auf einem Uhrglase verwandelt sich an der Luft in ein hellgelbes durchsichtiges Harz.

Dibromid des Cyclo-octatetraens, $C_8H_8Br_2$.

Der Kohlenwasserstoff addiert Brom mit großer Begierde, aber es sind nur zwei Halogenatome, die so glatt und leicht aufgenommen werden.

Die Addition wurde in sehr verdünnter Chloroformlösung bei -20° vorgenommen; die Geschwindigkeit, mit der sich die durch den Frankensteinischen Rührer zufließende Bromlösung entfärbte, nahm allmählich ab, und bei Zusatz von 2 Atomen Brom blieb die Farbe stehen. Zur Isolierung des in allen Solvenzien leicht löslichen Bromides muß das Lösungsmittel recht vorsichtig bei niedriger Tem-

peratur abdestilliert werden, das hinterbleibende Bromid läßt sich in rohem Zustand nicht aufbewahren, während es in vollkommen reinem haltbar ist.

Das Dibromid krystallisiert aus Petroläther (Fraktion zwischen 25° und 30° übergehend), worin es sich leicht löst, bei starkem Einengen und Abkühlen in glänzenden, schneeweißen Nadeln. Es läßt sich auch gut umkrystallisieren aus wasserfreier Ameisensäure; darin ist es in der Kälte schwer, heiß leicht löslich. Schmp. $70-71.5^{\circ}$ (korr.).

0.1897 g Subst.: 0.2544 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.15815 g Subst.: 0.2240 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$. Ber. C 36.38, H 3.06, Br 60.57.

Gef. » 36.58, » 3.05, » 60.28.

Das Dibromid entfärbt in Eisessig Permanganat augenblicklich. Es vermag auch weiter Brom aufzunehmen, aber dabei tritt leicht Abspaltung von Bromwasserstoff ein; infolgedessen erhielten wir an Stelle des Tetrabromids eine bei $53-55^{\circ}$ schmelzende Verbindung, deren Bromgehalt der Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_3$ entsprach.

Chlor addiert das Tetraen ebenfalls sofort, und auch dabei spaltet sich leicht Halogenwasserstoff ab; so entstand ein öliges Chlorid, das in Petroläther schwer löslich ist. Wir zerlegten es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Petroläther in zwei Anteile und fanden diese übereinstimmend in der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3$.

Hydrobromid des Tetraens, $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff addierte bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff, als wir seine Chloroformlösung mit Eisessig-Bromwasserstoff vermischten. Das entstandene Hydrobromid destilliert unzersetzt unter 12.5 mm Druck bei $85-87^{\circ}$ als ein fast farbloses, stark süßlich riechendes Öl. Es ist sehr unbeständig gegen Luftsauerstoff ähnlich den von Willstätter und Veraguth¹⁾ beschriebenen Bromiden der Cyclooctan-Reihe, so daß es sich in korkverschlossenen Gefäßen in einigen Tagen ganz dunkel färbt. Gegen Permanganat in Eisessig ist es auch völlig unbeständig, aber es entfärbt nicht Brom in Chloroformlösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es Orangefärbung.

0.2063 g Subst.: 0.3916 g CO_2 , 0.0896 g H_2O . — 0.1740 g Subst.: 0.1771 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$. Ber. C 51.89, H 4.90, Br 43.20.

Gef. » 51.77, » 4.86, » 43.31.

¹⁾ Zum Beispiel B. 40, 962 und 966 [1907].

Refraktometrische Beobachtungen.

Cyclo-octatetraen. In der Untersuchung von Willstätter und Waser ist die Molekularrefraktion des Cyclo-octatetraens nur für Natriumlicht ermittelt worden. Das merkwürdige Ergebnis war, daß der Kohlenwasserstoff sich optisch normal zeigte, daß er also das Bild der »neutralen Konjugation« in optischer Beziehung bot im Gegensatz zu seinem durchaus nicht benzolartigen chemischen Verhalten. Das vorläufige Resultat ist bereits in den Abhandlungen von K. Auwers¹⁾ und in der Monographie von F. Eisenlohr²⁾ berücksichtigt worden.

Wir haben nun die erste Beobachtung wiederholt und erweitert. Für die Messung dienten die Präparate unserer beiden letzten Darstellungen und zwar augenblicklich nach der wiederholten Destillation im Hochvakuum über Natriummetall. Bei der einen Darstellung war die Dichte des Kohlenwasserstoffes etwas zu niedrig³⁾, verglichen mit dem Präparat von Willstätter und Waser, und die Molekularrefraktion etwas höher als früher gefunden. Das zweite Präparat erreichte annähernd die Dichte desjenigen von Willstätter und Waser und ergab eine nur wenig höhere Molekularrefraktion.

Der Befund ist also bestätigt, daß die Molekularrefraktion (M_D) nicht oder nur wenig exaltiert ist.

Es hat sich ferner ergeben, daß auch die Molekulardispersion ($\beta - \alpha$) keine erhebliche Exaltation zeigt, hingegen eine viel größere die Molekulardispersion $M_7 - M_\alpha$ infolge einer größeren Dispersion im violetten Gebiet. Trotz der Farbe des Kohlenwasserstoffes konnten wir die blaue und die violette Linie des Wasserstoffspektrums sicher beobachten.

Im Folgenden werden die Zahlen von Willstätter und Waser unter I, unsere neuen mit dem Prisma II des Pulfrich-Refraktometers ermittelten Beobachtungen mit II und III angeführt.

I. $d_4^{20} = 0.925.$	II. $d_4^{20} = 0.920.$	III. $d_4^{20} = 0.923.$
n_C^{20}	n_D^{20}	n_F^{20}
1. —	1.5389	—
II. 1.53659	1.54225	1.55759
III. 1.53413	1.53944	1.55377
		n_G^{20}
		1.57426
		1.57089

¹⁾ B. 44, 3690 [1911]; 45, 973 [1912].

²⁾ Spektrochemie organischer Verbindungen. Stuttgart 1912.

³⁾ Auch Beobachtungen bei der Hydrierung schienen darauf hinzudeuten, daß dieses Präparat etwas weniger rein war, als das letzte.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. }	I. . .	—	35.20	—	—	—	—
	II. . .	35.30	35.61	36.44	37.33	1.14	2.03
	III. . .	35.04	35.33	36.10	37.02	1.06	1.98
Ber. für C_8H_8 $\overline{4}$		34.79	35.08	35.72	36.28	0.93	1.49
EM II . . .		+ 0.25	+ 0.25	+ 0.38	+ 0.74	+ 0.13	+ 0.49
EΣ II . . .		+ 0.24	+ 0.24	+ 0.37	+ 0.71	14 %	32.9 %

In den Gebieten, in welchen das Tetraen frei von Absorption ist, verhält es sich ähnlich dem Benzol optisch-normal oder fast normal. In dem Gebiete, wo es Absorption aufweist, zeigt es anormale Dispersion. In verstärktem Maße tritt diese Erscheinung einer selektiven Exaltation der Molekulardispersion, die Hand in Hand mit der Farbe zu gehen scheint, bei den intensiver gelben Fulvenen auf, bei welchen wir schon von β — α Molekulardispersionen fanden, die außerordentlich exaltiert sind. Diese Beobachtungen über die Dispersion der Fulvene reihen wir im Folgenden an, weil man bisher Schwierigkeiten gehabt hat, bei den farbigen Kohlenwasserstoffen die Linie $H\beta$ zu messen¹⁾, und wir ergänzen damit die Angaben von Auwers und Eisenlohr²⁾, mit denen unsere Messungen von n_α und n_D bei Methyl-äthyl-fulven gut übereinstimmen.

Methyl-äthyl-fulven nach Thiele und Balhorn³⁾.

Zweimal im Vakuum der Geryk-Pumpe destilliert; Sdp. 27—29° unter 0.08—0.15 mm Druck.

Präp. I. $d_4^{20} = 0.878$. Präp. II. $d_4^{20} = 0.879$.

		n_α	n_D	n_β	
I.		1.53025	1.53769	1.55857	
	II.	1.53026	1.53751	1.55856	
		M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef. }	I. . . .	42.25	42.75	44.12	1.87
	II. . . .	42.24	42.72	44.10	1.86
Ber. für C_9H_{12} $\overline{3}$		39.88	40.16	40.79	0.91
EM }	I. . . .	+ 2.37	+ 2.59	+ 3.33	+ 0.96
	II. . . .	+ 2.36	+ 2.56	+ 3.31	+ 0.95
EΣ }	I. . . .	+ 1.97	+ 2.16	+ 2.77	105.5 %
	II. . . .	+ 1.97	+ 2.13	+ 2.76	104.4 %

Dimethyl-fulven nach Thiele und Balhorn⁴⁾.

Die Substanz ist weniger beständig als die Methyl-äthyl-Verbindung und wahrscheinlich etwas weniger rein.

¹⁾ Die blaue Linie war für uns scharf erkennbar, die violette nicht.

²⁾ J. pr. [2] 84, 53 [1911].

³⁾ A. 348, 4 [1906].

⁴⁾ B. 33, 671 [1900].

$$d_4^{20} = 0.881(4)$$

	n_α	n_D	n	
	1.53913	1.54740	1.56918	
	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	37.71	38.20	39.45	1.74
Ber. für $C_8H_{10}[\bar{3}]$	35.28	35.54	36.12	0.84
EM	+ 2.43	+ 2.66	3.33	+ 0.90
EΣ	+ 2.29	+ 2.51	+ 3.14	+ 107 %

Nach dem Ansteigen der Exaltationen von D gegen Violett hin erscheint es als etwas bedenklich, bei gelben Substanzen für $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ den Wert von $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ einzusetzen, was Auwers und Eisenlohr in den meisten Fällen für zulässig gehalten haben¹⁾.

Cyclo-octatrien.

Bei der Nachprüfung der optischen Konstanten sind die Dichten etwas niedriger, die Brechungsindices ein wenig höher beobachtet worden, so daß sich etwas größere Exaltationen der Molekularrefractionen ergaben. Wir führen die Mittelwerte von zwei sehr gut übereinstimmenden Messungen an.

$$d_4^{20} = 0.903.$$

$$n_c^{20} = 1.52326, n_D^{20} = 1.52844, n_F^{20} = 1.54173, n_G^{20} = 1.55367.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	35.91	36.20	1.06	1.72
Ber. für $C_8H_{10}[\bar{3}]$	35.28	35.54	0.84	1.34
EM	+ 0.63	+ 0.66	+ 0.22	+ 0.38
EΣ	+ 0.59	+ 0.62	25.6 % ₁₀	28.4 % ₂₎

Zur Hydrierung von Cyclo-octatetraen und anderen Polyolefineu mit Platin und Wasserstoff.

Die Hydrierung des Tetraens, bei welcher nach Willstätter und Waser acht Atome Wasserstoff aufgenommen werden, haben wir eine Reihe von Malen wiederholt, um die Reinheit der für die optische Untersuchung angewandten Präparate festzustellen und um die Beständigkeit des Kohlenwasserstoffes beim Aufbewahren zu prüfen, andererseits aber auch zum Vergleich dieser Hydrierung mit der von anderen ungesättigten Verbindungen und von Benzol.

Wenn man die Hydrierung einer Verbindung mit mehreren Doppelbindungen vor dem Ende unterbricht, so kann entweder 1. nur An-

¹⁾ J. pr. 84, 32 [1911].

²⁾ Diese Zahl drückt Prozente des theoretischen Wertes aus, während die B. 44, 3437 [1911] angeführte Zahl Prozente des gefundenen Wertes bedeutet hat.

fangs- und Endprodukt vorhanden sein, oder 2. es kann zunächst eine bestimmte Doppelbindung gesättigt worden sein u. s. f., oder 3. man kann neben einander Anfangs-, Zwischen- und Endprodukt finden.

Der erste Fall ist bei der Hydrierung der aromatischen Substanzen nach der Platinmethode (im Gegensatz zu den bekannten Ergebnissen der Natriumamalgam-Methode) beobachtet worden, der zweite Fall liegt nach Vavou¹⁾ vor beim Limonen und Carvon. Da die Feststellung von Zwischenstufen der Hydrierung beim Tetraen zu große Substanzmengen erfordern würde, haben wir ein Fulven zum Vergleich herangezogen. Beim Methyl-äthyl-fulven sahen wir die gelbe Farbe erst beinahe am Ende der Reduktion verschwinden, nicht etwa nach Absorption von zwei Atomen Wasserstoff. Dieses Fulven und Limonen verhalten sich also verschieden und es ist nicht möglich, dem Verhalten der Benzole ein unterscheidendes, gemeinsames Verhalten der Polyolefine gegenüberzustellen.

Beobachtungen über die Geschwindigkeit dieser Hydrierung mehrfach ungesättigter Substanzen haben (mit Ausnahme eines in der folgenden Arbeit von Willstätter und King beschriebenen Falles) nichts Bemerkenswertes ergeben; die Kurven, die man dabei mit dem absorbierten Wasserstoff und der Zeit als Koordinaten erhält, haben noch keinen sicheren Unterschied gegenüber dem Benzol gelehrt. Findet man ja nicht einmal bei Carvon, das so glatt Zwischenprodukte bildet, einen Geschwindigkeitsunterschied bei der Sättigung der verschiedenen Kohlenstoff-Doppelbindungen. Nur das frühere Ergebnis hat sich bestätigt, daß die Hydrierung, nämlich die Aufnahme molekularer Mengen von Wasserstoff beim Benzol²⁾ selbst unter den günstigsten Bedingungen langsamer verläuft, als bei den Olefinen, z. B. bei Cyclo-octatetraen.

¹⁾ C. r. 152, 1675 [1911]; 153, 68 [1911].

²⁾ Einen von mehreren Autoren gezogenen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Hydrierungen unter ganz ungleichen Bedingungen halten wir nicht für statthaft. F. W. Hinrichsen und R. Kempf z. B. teilen mit (B. 45, 2108 [1912]), daß sie die Geschwindigkeit der Hydrierung des Benzols nach Willstätter und Hatt erheblich übertroffen haben, wobei sie übrigens den Hauptversuch von Willstätter und Hatt (Hydrierung in Eisessig) unberücksichtigt lassen. Man kann aber die Wasserstoffabsorption bei Versuchen in großem und in kleinem Maßstab nicht vergleichen und es ist zu bedenken, von wie zahlreichen Einzelheiten der Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit abhängt, von der Reinheit der Substanz, der Qualität der Kontaksubstanz, vom Schütteln und anderen Umständen.

Die Hydrierung des Cyclo-octatetraens ist nach dem Vorbild der Versuche von Willstätter und Hatt in Eisessig ausgeführt worden. Da hierin das Cyclo-octan nur mäßig löslich ist, wurde das Tetraen, um eine Ausscheidung während der Reduktion zu verhüten, mit 15 Tln. Eisessig verdünnt. Die hellgelbe Farbe war nach Aufnahme von $1\frac{1}{2}$ Molen Wasserstoff fast ganz verschwunden. Bei einem Versuch wurden die ersten 3 Mole Wasserstoff in etwa gleichen Zeiten absorbiert, nur das vierte Mol langsamer. Bei einem anderen Versuch war die Verlangsamung nach Aufnahme von 2 Molen auffällig, aber es ist möglich, daß eine kurze Unterbrechung des Versuches zur Beobachtung der Farbe hieran Schuld trug. Unterbrachen wir das Schütteln während der Hydrierung, so blieb das Platin lange suspendiert, gegen Ende des Prozesses klumpt es sich zusammen und sank schnell.

1. Versuch. 1.230 g C_8H_8 ; 0.4 g Pt. Ber. 1200 ccm Wasserstoff bei 20° und 720 mm, gef. 1215 ccm. Das erste Mol Wasserstoff wurde absorbiert in 35 Minuten, das zweite in 40, das dritte in 40, das vierte in 95.

2. Versuch. 1.205 g C_8H_8 ; 0.3 g Pt. Ber. 1195 ccm Wasserstoff bei 24.5° und 720 mm, gef. 1235 ccm. Das erste Mol wurde absorbiert in 6, das zweite in 7, das dritte in 31, das vierte in 66 Minuten.

3. Versuch. Mit demselben Platin wie bei Versuch 2 und unter ähnlichen Bedingungen haben wir vergleichsweise reinstes Benzol hydriert. Indessen wurde mehr Platin angewandt und nur das Zwei- bis Dreifache des Benzols an Eisessig. Mit dem ersten Tetraen-Versuch darf kein Vergleich gezogen werden, weil bei diesem noch unter weniger günstigen Versuchsbedingungen gearbeitet worden war.

1.920 g C_6H_6 ; 0.7 g Pt. Ber. 1885 ccm Wasserstoff bei 24° und 726 mm, gef. 1890 ccm. Die drei Mole Wasserstoff wurden in 24, 29 und 37 Minuten absorbiert.

4. Versuch. 1.385 g Benzoesäure in 35 g Eisessig, 0.35 g Pt (das selbe Platin wie bei Versuch 2). Ber. 870 ccm Wasserstoff bei 25° und 726 mm, gef. 910 ccm. Die drei Mole wurden in 23, 29 und 33 Minuten aufgenommen.

5. Versuch. 2.194 g Methyl-äthyl-fulven in verdünnter Eisessiglösung (wegen der Schwerlöslichkeit des gesättigten Kohlenwasserstoffs); 0.4 g Platin (Präparat von Versuch 2); ber. 1390 ccm Wasserstoff bei 21° und 723 mm, gef. 1435 ccm. Das erste Mol wurde in 7 Minuten, das zweite in 7, das dritte in 10 Minuten absorbiert.

Das Produkt dieser Reduktion, sekundäres Butyl-cyclopentan, war eine leichtbewegliche Flüssigkeit von limonenähnlichem Geruch. Sdp. $152-154^\circ$ (Quecksilber i. D., 725 mm Druck); $d_4^{20} = 0.810$; molekulare Refraktion und Dispersion normal. Der gesättigte Kohlenstoff reduzierte Kaliumpermanganat in Eisessiglösung ziemlich schnell.

0.2163 g Sbst.: 0.6828 g CO_2 , 0.2809 g H_2O .

C_9H_{18} . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 86.09, » 14.53.

Cyclo-octan.

In den Versuchen von Willstätter und Waser hatte die Hydrierung gelehrt, daß bei der Destillation der quaternären Base aus Tetramethyldiamino-cyclo-octadien im Vakuum der Wasserstrahlpumpe in der Hauptmenge bicyclischer Kohlenwasserstoff C_8H_8 gebildet wird; bei der Reduktion war nämlich ein Gemisch von viel Bicyclo-octan und wenig Cyclo-octan entstanden. Hingegen liefert die Destillation im Hochvakuum reines Cyclo-octatetraen, denn der Kohlenwasserstoff nimmt das theoretische Volumen Wasserstoff auf und gibt ein Produkt von der scharfen Zusammensetzung $(CH_2)_n$. Trotzdem war das so gebildete Cyclo-octan in keinem Falle vollkommen rein, weder bei Willstätter und Waser, noch bei unseren wiederholten Versuchen. Wir können darin zwar kein Bicyclo-octan nachweisen, aber es enthält dennoch eine den Schmelzpunkt herabdrückende Beimischung. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies isomerisiertes Cyclo-octan. Bei der Hydrierung von Cyclo-octadien und -trien mit Platin und Wasserstoff erfolgt keine Isomerisation. Hingegen ist eine solche Umwandlung in einen Ring mit kleinerer Kohlenstoffatomzahl und mit Seitenkette von Willstätter gemeinsam mit Veraguth¹⁾ und mit Kametaka²⁾ in beträchtlichem Maße bei der Hydrierung nach der Methode von Sabatier und Senderens nachgewiesen worden.

Das Reduktionsprodukt des Tetraens bleibt flüssig. Wir haben es im Vakuum fraktioniert und dabei einen Vorlauf abgetrennt. Die Hauptfraktion vom Sdp. 39—42° (unter 15 mm Druck) erstarrte in der Kälte, sie war aber schon bei 6.5° vollständig geschmolzen anstatt bei 14°. Durch Oxydation mit Salpetersäure lieferte diese Fraktion Korksäure, die in rohem Zustand etwas zu tief schmolz und nach einmaligem Umkrystallisieren rein war.

I. Vorlauf. 0.1151 g Sbst.: 0.3630 g CO_2 , 0.1471 g H_2O .

II. Hauptfraktion. 0.1678 g Sbst.: 0.5270 g CO_2 , 0.2117 g H_2O .

C_8H_{16} . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » I. 86.01, II. 85.65, » I. 14.30, II. 14.12.

Während die Bedingungen der Darstellung auf die Reinheit des Tetraens den größten Einfluß ausübten, hat sich wider Erwarten das einmal ganz rein dargestellte Cyclo-octatetraen lange Zeit unverändert aufbewahren lassen³⁾. Nach fünf Monate langem Stehen im zuge-

¹⁾ B. 40, 968 [1907].

²⁾ B. 41, 1480 [1908].

³⁾ In der ersten Beschreibung des Tetraens war erwähnt worden, daß ein drei Tage aufbewahrtes Präparat bei der Hydrierung etwas zu wenig Wasserstoff aufgenommen hat. Die Schlußfolgerung, daß der Kohlenwasserstoff sich beim Stehen verändere, hat sich indessen bei den reinsten Darstellungen desselben (bei im Hochvakuum wiederholt destillierten Präparaten) nicht bestätigt.

schmolzenen Gefäß hat nämlich eine Probe (0.536 g) noch die theoretische Wasserstoffmenge absorbiert (540 anstatt ber. 530 ccm bei 23° und 720 mm), und das Reduktionsprodukt zeigte die Zusammensetzung des Cyclo-octans. Also war der ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht in bicyclisches Isomeres umgewandelt, nicht einmal teilweise.

0.1879 g Subst.: 0.5911 g CO₂, 0.2373 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.79, » 14.13.

Das Cyclo-octan wies allerdings noch etwas deutlicher als sonst Beimischung von Isomeren auf. Es blieb flüssig, nur die letzten Tropfen bei der Destillation erstarrten beim Abkühlen krystallinisch.

67. Richard Willstätter und Victor L. King: Über Dihydro-naphthalin¹⁾.

(Zweite²⁾ Mitteil. über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Platin und Wasserstoff.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. Februar 1913.)

Die Reduktion von Olefin-benzolen, Dihydro-naphthalin und Styrol, ist zum Vergleich mit dem Verhalten der aromatischen und der olefinischen Verbindungen geprüft worden.

Das Dihydro-naphthalin war noch nicht in einem für diese Untersuchung genügend reinen Zustand bekannt, wiewohl es bereits Gegenstand vieler Studien gewesen ist, namentlich in den ausgezeichneten Arbeiten von E. Bamberger über die Hydronaphthalin-Reihe. Der Anerkennung, die diesen gebührt, geschieht kein Abbruch, wenn nach mehr als zwei Jahrzehnten einige der älteren Methoden übertroffen werden.

Von den bekannten Bildungsweisen des Naphthalin-dihydrids sind die wichtigsten folgende:

1. Hydrierung des Naphthalins mit Natrium und Alkohol (oder Amylalkohol)³⁾.

¹⁾ Nach Versuchen, die zum größten Teil im Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt worden sind.

²⁾ I. Mitteilung von R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912].

³⁾ E. Bamberger und W. Lodter, B. 20, 1705 u. 3075 [1887] und A. 288, 74 [1895].