

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}O_5S_2$.

Procente: C 58.53, H 6.35, S 15.61.

Gef. » » 58.28, » 6.26, » 15.32.

Galactosebenzylmercaptal schmilzt bei 130° (uncorr.) und löst sich in 6 Theilen heissem Alkohol.

Rhamnosebenzylmercaptal, $CH_3 \cdot C_5H_9O_4 \cdot (SCH_2C_6H_5)_2$.

Wurde in gleicher Weise erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}O_4S_2$.

Procente: C 60.91, H 6.6, S 16.24.

Gef. » » 61.01, » 6.54, » 16.18.

Rhamnosebenzylmercaptal schmilzt bei 125° . Es löst sich in 10 Theilen absoluten Alkohols; bei Zimmertemperatur scheidet die Lösung rhomboide Tafeln aus.

Arabinosebenzylmercaptal, $C_5H_{10}O_4(SCH_2C_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}O_4S_2$.

Procente: C 60, H 6.32, S 16.84.

Gef. » » 60.12, » 6.25, » 16.74.

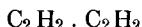
Es krystallisiert aus 50 prozentigem Alkohol in sehr schönen langen Nadeln, die bei 144° schmelzen. Es löst sich in 8 Theilen Alkohol.

Xylosebenzylmercaptal zeigte keine Neigung zur Krystallisation.

97. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber das Cyclopentadien im Steinkohlentheer, das Inden der Fettreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Kraemer.)

In dem 23. Jahrgang dieser Berichte S. 3283 findet sich bei Besprechung der im Steinkohlentheer enthaltenen Substanzen auch ein dem Inden und Fluoren verwandter Kohlenwasserstoff von der Formel



erwähnt, den wir jedoch mit einem Fragezeichen versahen, weil wir annahmen, dass es bis dahin noch nicht gelungen sei, ihn in den niedrigst siedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers nachzuweisen. Wir hatten damals eine schon 5 Jahr alte Arbeit von Roscoe übersehen, in welcher allerdings unter dem wenig durchsichtigen Titel »Notiz über die freiwillige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffverbindungen«¹⁾ ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_6 als wahrscheinliche Ursubstanz für den eingehend untersuchten Körper

¹⁾ Ann. d. Chem. 232, 348; auch Journ. of the chem. Soc. 47, 669.

$C_{10}H_{12}$ erwähnt war. Als dann später die HHrn. Étard und Lambert¹⁾ unter dem Namen Propytylen einen Körper von der Zusammensetzung C_5H_6 in den Condensationsproducten des Oelgases auffanden und beschrieben, ist von uns sogleich die Vermuthung ausgesprochen worden²⁾, dass derselbe das gesuchte einfachste Inden sein müsse. Die französischen Forscher haben sich mit der Frage seiner Constitution nicht beschäftigt, dagegen aber auf den Zusammenhang mit der schon von Roscoe beschriebenen dimolekularen Verbindung desselben später hingewiesen und die wichtige Eigenschaft des letzteren, durch blosses Erhitzen in die einfache Verbindung C_5H_6 zurückzugehen, erkannt. Seine ungesättigte Natur haben sie insbesondere durch die Darstellung einer Sulfitverbindung, der sie die Formel $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$ ertheilten, nachgewiesen. Additionsproducte mit Brom haben sie zwar erhalten, nicht aber in einheitlichem Zustande, und deshalb nicht näher untersucht. Halogenwasserstoff-additionsproducte vermochten sie nicht darzustellen, weil der Körper angeblich damit verharze. Hieraus darf man schliessen, dass die Herren weder mit grösseren Mengen noch mit ausreichend reinem Material gearbeitet haben, da die letztere Beobachtung unzutreffend und die Angabe des Schmelzpunkts für die dimolekulare Verbindung von 8° überhaupt falsch ist. Wie schon Roscoe zeigte, schmilzt diese in Wahrheit bei 32.9° . Auch den HHrn. Étard und Lambert scheint die Arbeit Roscoe's ganz entgangen zu sein, da sie mit keinem Wort auf dieselbe Bezug nehmen.

Für uns, die wir als Ziel die Aufklärung der Constitution dieses merkwürdigen Kohlenwasserstoffs in's Auge gefasst hatten, kam es zunächst darauf an, ein Verfahren ausfindig zu machen, das erlaubte, grössere Mengen darzustellen. Als Rohmaterial dienten uns die in grosser Menge zu unserer Verfügung stehenden Vorläufe, wie sie aus dem Rohbenzol, sowie aus dem Compressionsproduct des Oelgases bei deren Verarbeitung auf Reinbenzol in den Theerproductenfabriken gewonnen werden. Die Beobachtung, dass die Siedetemperatur der Vorläufe nach längerem Stehen eine Verschiebung nach oben erfährt, hatten wir schon sehr frühzeitig gemacht, wobei wir im Laboratorium auch einmal eine Explosion von grosser Heftigkeit erlebten, die wir der plötzlich erfolgten Zersetzung solcher ungesättigten Körper zuschreiben.

Sorgfältiges Fractioniren in luftverdünntem Raum oder mit Hülfe von Wasserdampf dieser durch längeres Stehen veränderten Vorläufe führt sehr bald zum Erhalt einer ziemlich einheitlich siedenden Fraction von $160-175^{\circ}$. Aus dieser stellt man direct durch Erhitzen in einer mit Lebel'scher Colonne versehenen Metallblase den

¹⁾ Compt. rend. 112, 945.

²⁾ Chem. Industrie 1892, 148.

monomolekularen Körper dar, der seiner grossen Flüchtigkeit wegen in gut gekühlter Vorlage aufgefangen werden muss. In einer 10 L-Blase lassen sich auf diese Weise Tags über mit Leichtigkeit mehrere Kilo davon erhalten, so dass die Verbindung ähnlich wie Inden und Cumaron in jeder Menge zugänglich geworden ist.

Ihrer geringen Haltbarkeit wegen ist es natürlich nicht angängig, sie als solche in den Handel zu bringen, man wird vielmehr vorziehen, dies mit der dimolekularen Verbindung zu thun, die unbegrenzt lange Zeit unverändert aufbewahrt werden kann.

Für die monomolekulare indenartige Verbindung schlagen wir auf Grund der Ergebnisse unserer Untersuchung über ihre Constitution den Namen Cyclopentadien vor, der jedenfalls bezeichnender als der Name Propentylen ist und seiner eigentlichen Natur besser Rechnung trägt.

Das Cyclopentadien siedet bei 41° (corr.) unter 760 mm Druck (Étard und Lambert geben 42.5° an), sein spec. Gew. fanden wir, wenn frisch dargestellt, bei $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$ 0.81500 und bei $\frac{18.6^{\circ}}{4^{\circ}}$ 0.80475. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen mit Alkohol, Aether, Benzol etc. in jedem Verhältniss mischbar.

Conc. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure wirken explosionsartig unter Verkohlung bzw. Verbrennung darauf ein, verdünnte Säuren verharzen es. Das Gleiche thun gelöste Alkalien; mit alkoholischer Kalilösung geschieht dies unter sehr starker Erwärmung. Mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man ähnlich wie mit den Aldehyden einen Silberspiegel. Chlor, Brom, Salzsäure, Bromwasserstoff-säure u. a. m. werden in der Weise addirt, dass schrittweise erst die eine, dann die andere Doppelbindung zur Lösung gelangt und somit zwei Reihen Additionsprodukte entstehen, die von A. Spilker näher untersucht worden sind. Dieser theilt darüber Folgendes mit:

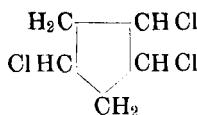
»Das Monochlorcyclopenten«, C_5H_7Cl , bildet sich leicht und glatt durch Einleiten von trockner Salzsäure in das Cyclopentadien oder eine Verdünnung desselben mit Chloroform oder Benzin bei möglichst niederer Temperatur bis zur Sättigung. Durch Fractioniren im luft-verdünnten Raum reinigt man das Product, das bei einem Druck von 40 mm bei 50° siedet, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1.0571$ bildet und sich beim Aufbewahren, auch unter Ausschluss von Luft und Licht, bald unter Abspaltung von Salzsäure und Verharzung zersetzt. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken unter explosionsartiger Heftigkeit darauf ein. Mit Basen, auch Soda, ja schon mit Wasser reagirt der Körper leicht. Chlorbestimmungen nach Carius ergaben:

Analyse: Ber. für C_5H_7Cl .

Procente: Cl 34.63.

Gef. » » 33.40, 33.50, 34.06, 34.07.

Das Trichlorcyclopentan, $C_5H_7Cl_3$, erhält man durch Einwirkung von Chlor auf den vorhergehenden Körper bei niederer Temperatur als einziges Additionsproduct. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren lässt sich die Verbindung leicht völlig rein erhalten. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck bei $195 - 197^{\circ}$ und bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.3695 bei 20° gegen Wasser von 4° ; sie ist mit Alkohol, Benzol u. s. w. mischbar, in Wasser dagegen unlöslich, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Da sie nach der Formel



ein ringförmiges Gebilde mit lauter einfachen Kohlenstoffbindungen darstellt, war zu erwarten, dass sie besonders gegen Säuren sehr widerstandsfähig ist. In der That lässt sich das Trichlorcyclopentan mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in der Kälte zusammenbringen, ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden. Basen wirken langsam ein, indem Chlor, beziehungsweise Chlorwasserstoff austritt.

Analyse: Ber. für $C_5H_7Cl_3$:

Procente: Cl 61.37.

Gef. (nach Carius) » » 60.92, 61.15, 61.67.

Tetrachlorcyclopentan, $C_5H_6Cl_4$. Leitet man trocknes Chlor bei möglichst niederer Temperatur (ca. $- 15^{\circ}$) in eine Verdünnung von Cyclopentadien mit Chloroform, bis freies Chlor in der Flüssigkeit nachweisbar ist, so werden zunächst zwei, dann 4 Atome Chlor addirt. Das Endprodukt lässt sich durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren unter Luftverdünnung reinigen, es stellt dann eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit dar, die mit Alkohol, Benzol u. dergl. mischbar, in Wasser unlöslich ist.

Das spec. Gew. des Tetrachlorcyclopentans beträgt bei 15° = 1.423, sein Siedepunkt liegt bei

15 mm Druck . . . 94° ,

25 » » . . . 103° .

Gegen Reagentien verhält es sich wie das Trichlorcyclopentan.

Analyse: Ber. für $C_5H_6Cl_4$.

Procente: Cl 68.27.

Gef. (nach Carius) » » 67.68.

Dibromcyclopenten, $C_5H_6Br_2$, war das erste krystallinische Product, das aus dem Cyclopentadien erhalten wurde, als dasselbe

mit der berechneten Menge Brom vereinigt wurde. Beide Reagentien sind vorher mit ihrem doppelten Gewicht Petroläther zu verdünnen und die Bromlösung muss langsam unter lebhaftem Umschwenken in die stark gekühlte Cyclopentadien-Lösung eintropfen. Am besten arbeitet man bei einer Temperatur von -15° bis -20° . Das Product scheidet sich dann sogleich in reinem Zustande in nadelförmigen Krystallen aus, die sofort von der Flüssigkeit zu trennen und mit Benzin zu waschen sind. Aus Benzin lässt sich das Dibromcyclopenten umkrystallisiren und bildet dann farblose, säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt $45-46^{\circ}$. In Benzol und Chloroform sind sie leicht löslich, mit Alkohol und Wasser, sowie beim Aufbewahren für sich zersetzen sie sich bald. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Basen reagirt der Körper heftig. Mit Ammoniak, Aminen u. dergl. entstehen unter Harzbildung Basen. Brom und Chlor werden leicht addirt.

Analyse: Ber. für $C_5H_6Br_2$.

Procente: Br 70.80.

Gef. (nach Carius) » » 71.08, 70.91.

Tetrabromcyclopentan, $C_5H_6Br_4$. Das Dibromcyclopenten addirt mit Leichtigkeit in Chloroformlösung zwei weitere Atome Brom an. Einfacher stellt man das so entstehende Tetrabromid direct aus dem Cyclopentadien dar, indem man dieses mit der für 4 Atome berechneten Menge Brom unter den bei dem Dibromid angegebenen Vorsichtsmaassregeln vereinigt. Das aufangs auskrystallisierte Dibromid verflüssigt sich bei weiterem Bromzusatz. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren im Vacuum wird die entstehende Verbindung gereinigt. Man erhält sie so als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.5224 bei $\frac{150}{40}$, die in ihren Eigenschaften dem Tetrachloride gleicht, aber nur im Vacuum unzersetzt destillirbar ist.«

Analyse: Ber. für $C_5H_6Br_4$.

Procente: Br 82.90.

Gef. (nach Carius) » » 82.37, 82.81.

Bei all den vorstehend angeführten Verbindungen, bei denen an das Cyclopentadien vier Atome Halogen oder drei Halogen und ein Wasserstoff eingetreten sind, lassen sich selbst bei erhöhter Temperatur weitere Mengen Brom oder Chlor nicht addiren.

So z. B. wurde das Tetrabromid, mit der Hälfte seines Gewichtes Brom gemischt, längere Zeit auf ca. 50° erwärmt. Nach dem Waschen mit schwacher Sodalösung konnte fast das ganze Tetrabromid unverändert wiedergewonnen werden.

Durch das Trichloreyclopentan wurde längere Zeit bei Zimmertemperatur ein Chlorstrom geleitet, doch war kein Chlor aufgenommen

worden. Bei 100° wurde wohl etwas Chlor gebunden, aber nur unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäure, d. h. es war eine geringe Substitution eingetreten.

Bemerkenswerth ist auch der schon erwähnte Unterschied in der grossen Empfindlichkeit des Cyclopentadiens und seiner Disubstitutionsproducte gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure sowie gegen Oxydationsmittel, während die Tetrasubstitutionsproducte dagegen fast unempfindlich erscheinen, denn selbst Permanganatlösung bleibt in der Kälte dem Trichlorcyclopentan gegenüber längere Zeit unverändert.

Alle diese Erfahrungen beweisen wohl unwiderleglich, dass dem Cyclopentadien die ihm zugeschriebene Constitution zukommt; einen weiteren Beweis verschaffen wir uns in der Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens, zu welchem unser Präsident, Hr. Landolt, bereitwilligst seine Apparate und in liebenswürdigster Weise auch seine freundliche Beihülfe zur Verfügung gestellt hat, wofür wir ihm an dieser Stelle verbindlichst danken möchten.

Man fand den Brechungscoefficienten bei $18.6^{\circ} = 1.4446$ während das specifische Gewicht bei der gleichen Temperatur 0.80475 ist.

Nach der Formel $M \frac{n-1}{d}$ berechnet sich daraus das Molekularbrechungsvermögen = 36.45, während der Formel C_5H_6 mit zwei Doppelbindungen zwischen je 2 Kohlenstoffatomen 36.04 entsprechen würde und drei Doppelbindungen die Zahl 38.04 ergeben müssten.

Der Reduction des Cyclopentadiens zu Cyclopenten bzw. Pentan haben sich bis jetzt noch Schwierigkeiten entgegengestellt. Die Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffs gegen alle gebräuchlichen Reagentien liess auf directem Wege gar nicht zum Ziele gelangen, und die mit seinen Halogenverbindungen, zumal mit der stabilsten derselben, dem Trichlorcyclopenten, $C_5H_7Cl_3$, ausgeführten Reductionsversuche sind nicht einwandsfrei genug verlaufen, als dass sie zu weiteren Schlüssen berechtigen könnten.

Als 100 g der vorgenannten Verbindung in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure vorsichtig reducirt wurden, erhielt man nur 3 ccm eines niedrig siedenden chlорfreien Oels, vermutlich C_5H_{10} . Sicherer darüber hat noch nicht festgestellt werden können.

Das Trichlorcyclopentan und besonders das Monochlorcyclopenten laden zu mancherlei weiteren Versuchen ein, da sie mit Ammoniak und allen primären und secundären Basen leicht reagiren. Aus dem letzteren erhält man mit Ammoniak in wässriger Lösung eine ungesättigte Base, einen ungesättigten Alkohol und eine hochmolekulare gummiartige chlорfreie Verbindung, welche Producte sämmtlich noch weiterer Feststellung bedürfen. Die Base ist eine Amidobase, da sie die Senfölreaction giebt, es liegt also wahrscheinlich Amidocyclopenten

vor. Sie siedet etwas über 100° (ca. $102-104^{\circ}$), ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, zieht Kohlensäure aus der Luft an und ähnelt in ihrem Geruch dem Amylamin. Ihre Salze sind leicht löslich. Das Platindoppelsalz gab:

Analyse: Ber. für $(C_5H_7NH_3Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 33.59.

Gef. » » 33.60.

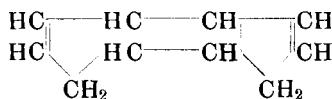
Das interessanteste Verhalten des Cyclopentadiens ist der leichte und ganz spontan stattfindende Uebergang in die dimolekulare Verbindung $C_{10}H_{12}$, deren Zusammensetzung und Molekulargrösse schon von Roscoe und Étard und Lambert bestimmt wurde. Von uns wurden nochmals zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ausgeführt mit folgendem Ergebniss:

Ber. Procente: C 90.91, H 9.09.

Gef. » » 90.30, 91.01, » 9.14, 9.34.

Das spec. Gew. fanden wir bei 33° gegen Wasser von $4^{\circ} = 0.9766$, den Erstarrungspunkt = 32.5° , den Siedepunkt bei 760 mm bei ca. 170° (unter theilweisem Uebergang in C_5H_6), bei 55 mm = 95 mm und bei 35 mm = 88° unzersetzt.

Man darf annehmen, dass die Verbindung unter Lösung je einer Doppelbindung von zwei Mol. Cyclopentadien zu stande kommt und ihr deshalb die Constitutionsformel



zugeschrieben werden muss.

Die Annahme dieser Formel wird besonders gestützt durch die Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens, die wir ebenfalls der Güte des Hrn. Landolt verdanken. Bei 35° wurde der Brechungscoefficient zu 1.5050 und das spec. Gewicht $\frac{35^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.9756$ gefunden, woraus sich $M \frac{n-1}{d} = 68.44$ ergibt. $C_{10}H_{12}$ mit zwei Doppelbindungen lässt 68.1 erwarten.

Auch bei dem Dicyclopentadien gelang die Reduction mit Alkohol und Natrium bis jetzt nicht, doch trat hier im Gegensatz zum einfachen Cyclopentadien keine Verharzung ein, die Substanz erlitt vielmehr kaum eine Veränderung.

An Derivaten wurden bis jetzt nur das Nitrosochlorid und das Nitrosat dargestellt.

Das erstere bildet sich außerordentlich leicht und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit und Haltbarkeit aus. Es schmilzt bei 182° und bildet ein weisses krystallinisches Pulver. Man stellt es am besten dar, indem man zu einem Gemisch von Dicyclopentadien und

Amylnitrit in äquimolekularen Mengen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Eisessig, langsam unter guter Kühlung Salzsäure in 10 proc. alkoholischer Lösung in geringem Ueberschuss hinzufügt. Das nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur ausgeschiedene Product reinigt man durch Auswaschen mit Alkohol oder Umkrystallisiren aus siedendem Toluol oder Chloroform.

Selbst in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol ist dieses Nitrosochlorid sehr schwer löslich, etwas leichter in siedendem Chloroform. Eine Chlorbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOCl$.

Procente: Cl 18.60.

Gef. » » 17.87.

Mit organischen Basen reagirt dieses Nitrosochlorid wie die Nitrosochloride der Terpene, besonders leicht und glatt mit Piperidin. Die entstehende Base kryallisiert sehr schön und schmilzt bei 160° . Eine nähere Untersuchung derselben steht noch aus.

Das Nitrosat des Dicyclopentadiens entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung desselben in Chloroform bei -15° . Der entstehende Körper bildet glasglänzende Prismen, die bis jetzt nicht weiter untersucht wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt um 155° .

Von Halogenen werden zwei Moleküle addirt, die resultirenden Producte sind jedoch, wie schon Roscoe gefunden, nur wenig haltbar, offenbar weil das Doppelmolekül die starke Belastung nicht verträgt. Kaliumpermanganatlösung wird von der Verbindung wegen der beiden noch vorhandenen Doppelbindungen äusserst leicht schon in der Kälte reducirt. Die dabei sich bildenden Oxydationsproducte bedürfen gleichfalls noch der weiteren Untersuchung.

Die Substanz wird, wie schon gesagt, durch Erhitzen auf bzw. über ibren Siedepunkt hinaus in zwei Mol. Cyclopentadien zerlegt, wobei jedoch ca. 10 pCt. in eine noch höher molekulare Verbindung von butterartiger Consistenz übergehen, welche gleichfalls schon von Roscoe beobachtet worden und voraussichtlich von gleicher Zusammensetzung wie die mono- und dimolekulare Verbindung ist.

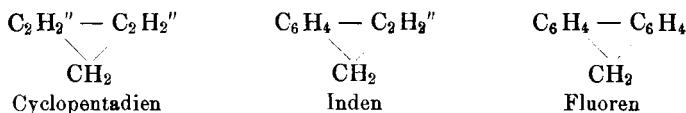
Das Verhalten des Cyclopentadiens und seiner Polymeren erinnert an das Verhalten des Styrols und Metastyrols, wenn auch die Rückbildung dieses letzteren in Styrol keineswegs ebenso glatt verläuft und nach unseren Erfahrungen mit sehr viel mehr Substanzverlust verknüpft ist, als nach den diesbezüglichen Literaturangaben erwartet werden sollte. Noch viel mehr ähnelt das Cyclopentadien dem Inden. Auch von diesem ist ein Polymeres bekannt, wenn auch nicht das dimolekulare, welches letztere sich aber wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit noch in gewissen hochsiedenden Fractionen der Benzolrückstände vorfinden wird, die z. Z. bei uns untersucht werden. Solche dimolekularen, leicht rückspaltbaren Verbindungen von inden-

und cumaronartiger Constitution sind offenbar sehr verbreitet und werden sicher noch in grosser Zahl in den Producten pyrogener Zersetzung, sowie in solchen, welche bei niedriger Temperatur unter Druck entstehen, aufgefunden werden.

Es ist z. B. nicht unwahrscheinlich, dass auch in den hochsiedenden Petroleumfractionen derartige Körper angetroffen werden und dass der zumal in Nord-Amerika und Russland geübte sogenannte Cracking-Process, der die Spaltung der schwerer verwerthbaren hochsiedenden Bestandtheile des Erdöls in niedriger siedende Leuchtole bezweckt, zum kleinen Theil auch auf die Umwandlung derartiger polymolekularer in monomolekulare Verbindungen basirt.

Schliesslich sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass unserer Meinung nach die Producte der pyrogenen Zersetzung vorzugsweise secundäre Rückbildungen aus den ursprünglich einfachen Spaltungsproducten sind. Methan, Aethylen, Acetylen, Formaldehyd, Ammoniak u. a. m. fügen sich zu poly- vorzugsweise trimolekularen Verbindungen theilweise unter Wasserstoffaustritt zusammen, welche dann in einer gewissen Gesetzmässigkeit unter weiterer Wasserstoffabspaltung zur Entstehung höhermolekularer Gebilde Anlass geben. So nur erklärt sich im Steinkohlentheer die Anwesenheit aller dieser durch den schrittweisen Austausch eines oder mehrerer Acetylen- gegen Phenylmoleküle entstehenden Körperreihen, auf welche wir in unseren Abhandlungen des Oesteren hingewiesen haben.

Mit dem Nachweis der Constitution des Cyclopentadiens haben diese wieder eine willkommene Ergänzung gefunden, indem nun auch die Lücke in der Indenreihe



definitiv ausgefüllt ist, vergl. diese Berichte 23, 82.

Die in jener Abhandlung gewählten Formelbilder zeigen, das wir, ausgehend von der Thatprobe der Existenz des Phenanthrens und Anthracens auch die eines zweiten Benzols für möglich halten und danach suchen.

Welches von den beiden möglichen Benzolen, entsprechend den Formelbildern



das uns gegenwärtig allein bekannte Benzol ist, lässt sich mit Sicherheit noch immer nicht entscheiden. Das Benzol nach der Formel I. würde das labilere sein müssen, und es wird deshalb auch leicht in das andere übergehen. Wie mit dieser Annahme das Verhalten des

analog gelagerten Phenanthrens gegenüber dem des Anthracens in Einklang zu bringen ist, kann ohne weiteres nicht gesagt werden. Anscheinend ist das erstere sogar stabiler, da es nicht wie das Anthracen polymerisiert. Gewissen Reagentien gegenüber erscheint es freilich mehr als das schwächere und leichter zersprengbare Molekül.

Auffallend ist ferner, dass der Fünfring des Cyclopentadiens so ausserordentlich labil ist, obwohl in ihm an die Stelle des Acetylens im Sechsring das nach allgemeiner Annahme weit weniger labile Methen getreten ist.

Alle solche Fragen werden aus dem eingehenden Studium dieser und ähnlich übersichtlich wie das Cyclopentadien construirter Verbindungen eine weitere Klärung erfahren, und so soll es auch fernerhin unser Streben sein, das Gebiet der pyrogenen Spaltungen und Verbindungen zu durchforschen, um möglichst viele derartige Körper der wissenschaftlichen Welt zugänglich zu machen.

Dass auf diesem Gebiete noch immer Früchte zu pflücken sind, bedarf kaum des Nachweises; man denke nur daran, dass u. A. über die im Steinkohlentheer enthaltenen, der reducirenden Wirkung des freien Wasserstoffs ihre Existenz verdankenden Hydroverbindungen einstweilen nur wenig bekannt ist. Uns gelang es bis jetzt wenigstens schon, das Hydrinden, das Tetrahydronaphthalin und das Hydroacridin aufzufinden und in einigen Mengen abzuscheiden und behalten wir uns noch Mittheilung darüber, wie diese Substanzen gewonnen werden, vor.

Erkner, Laboratorium der Theerproductenfabrik.