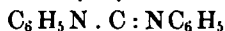


meren, für höchst unwahrscheinlich, dass sie gewöhnliche Polymere von Carbodiphenylimid sind, z. B. etwa:



Der Umstand, dass bei der Verseifung eine Phenylimidogruppe von den vier ursprünglich vorhandenen leichter abspaltbar ist, als die anderen drei, weist eher auf eine unsymmetrische Verteilung der Gruppen, als auf die eben angegebene symmetrische Formel hin. Viel wahrscheinlicher ist es, dass eines oder beide der in der obigen Gleichung II mit Sternchen * versehenen Kohlenstoffatome mit Hilfe des Aluminiumchlorids in die Anilinkerne eingegriffen haben. Ergeben die unternommenen Versuche zur Aufklärung der Constitution ein derartiges Resultat, so wäre damit auch die Lengfeld-Stieglitz'sche Auffassung der Hydrochloride von Carbodiphenylimid bestätigt. — Die Untersuchung wird auf das Verhalten der genannten und ähnlicher Hydrochloride gegen andere Anilinverbindungen ausgedehnt.

195. O. Wallach: Ueber Condensationsproducte cyclischer Ketone (III).

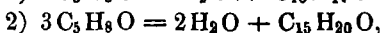
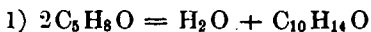
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Mai.)

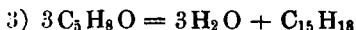
Trisyclo-Trimethylenbenzol, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$.

In der letzten Mittheilung¹⁾ über Condensationsproducte cyclischer Ketone habe ich einige Fälle von Selbstcondensation dieser Verbindungen besprochen und u. A. gezeigt, dass das cyclische Pentanon, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, genau wie das Aceton, sich zu zwei oder drei Molekülen condensiren kann²⁾, zu Verbindungen also, die mit dem Mesityloxyd und dem Phoron vergleichbar sind.

Die Condensation verläuft nach dem Schema:



und es liess sich nun die Frage aufwerfen, ob sich nicht auch — entsprechend der Ueberführung von Aceton in Mesitylen — der Vorgang



würde verwirklichen lassen, d. h. ob die »Mesitylen-Condensation« nicht auch beim Pentanon noch Platz greifen könne. In der That ist es gelungen, dies Problem zu verwirklichen.

50 g Pentanon wurden in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und in verschlossenen Gefässen zwei bis drei Wochen sich

¹⁾ Diese Berichte 29, 2955.

²⁾ l. c. 2963, 2964.

selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, die Salzsäure durch Neutralisation mit Soda abgestumpft, und dann wurden die flüchtigen Producte mit Wasserdampf abgeblasen. In das Destillat ging unverändertes Pentanon und Bicyclo-Penten-Pentanon, $C_{10}H_{14}O$, über, welches durch das bei 128° schmelzende Oxim identificirt wurde.

Der mit Wasserdämpfen nicht, oder wenigstens nur sehr schwer flüchtige Rückstand wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rest im Vacuum fractionirt.

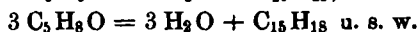
Die bei 13 mm zwischen $180-200^{\circ}$ übergehende Fraction erstarrte schon während der Destillation. Dann folgte (bis gegen 300°) in ziemlich erheblicher Menge ein dickes gelbbraunes Oel. Die gewonnene krystallinische Masse wurde zunächst durch Abpressen auf Thon, dann durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt; die so erhaltenen, ganz farblosen, spröden, bei $96-97^{\circ}$ schmelzenden Krystalle wurden zur Analyse gebracht.

Analyse: Ber. für C_5H_8 .

Procente: C 90.89, H 9.11.

Gef. » » 90.92, 90.99, » 8.90, 9.16.

Die Analyse beweist also, dass ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $(C_5H_8)_x$ durch Austritt von Wasser aus dem Pentanon C_5H_8O gebildet wurde. Ob er aber aus ein, zwei, drei oder noch mehreren Molekülen Pentanon entstanden ist, darüber giebt die Analyse keinen Aufschluss, denn man hat:



d. h. die verschiedenen möglichen Condensationsproducte aus Pentanon stehen im Verhältniss der Polymerie zu einander.

Die Entscheidung über die Formel des Kohlenwasserstoffes musste also der Molekulargewichtsbestimmung überlassen bleiben. Es wurde zu dieser die Gefrierpunktmethode und zwar Benzol als Lösungsmittel gewählt.

1) Lösungsmittel 14.557 g Benzol [E = 49].

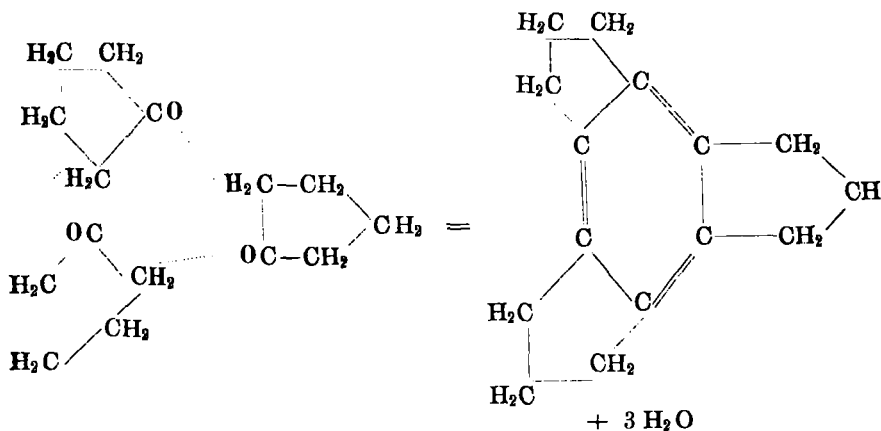
g	t	M
0.0829	0.150	186
0.1721	0.308	188

2) Lösungsmittel 15.1 g Benzol¹⁾.

g	t	M
0.174	0.314	180
0.4775	0.823	188

¹⁾ Für die Ausführung dieser Bestimmung bin ich Hrn. Dr. R. Abegg zu Dank verbunden.

Für $C_{15}H_{18}$ berechnet sich $M = 198$. Es ist danach unzweifelhaft, dass dem Kohlenwasserstoff diese Formel zukommt, und dass er durch Austritt von 3 Mol. H_2O aus 3 Mol. Pentanon, C_5H_8O , entstanden ist, ganz entsprechend wie Mesitylen aus Aceton. Man darf den Vorgang daher auch analog formuliren und durch folgende Formelbilder darstellen:



Diese Formel zeigt deutlich, dass bei der Condensation von 3 Mol. Pentanon ein Benzolkern entsteht. Alle Wasserstoffatome des Benzols sind aber substituirt und zwar erscheinen je zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch drei Methylengruppen verbunden, so dass man den neuen Kohlenwasserstoff mit Recht Triscyclotrimethylenbenzol nennen kann. Er besteht aus vier in einander hängenden Ringen, von denen der mittlere ein Sechsring, die drei anderen Fünfringe sind.

Es ist nun von Interesse, das Verhalten dieses ausserordentlich symmetrisch gebauten Kohlenwasserstoffs näher zu studiren. Vorläufig möchte ich darüber Folgendes mittheilen. Verdünnte wässrige Lösungen von Permanganat greifen auch bei mehrtägigem Digeriren im Wasserbad den Kohlenwasserstoff so gut wie gar nicht an. Dagegen wirkt verdünnte Salpetersäure und auch Chromsäure in Eisessiglösung energisch auf die Verbindung ein. Die Producte der Oxydation sind noch nicht näher untersucht worden. Auch Versuche die Homologen des Pentanons in entsprechender Weise zu condensiren, stehen noch aus.