

103. Johannes Thiele: Ueber Ketonreactionen bei dem Cyclopentadiën.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Auf die Negativität der Aethylendoppelbindung und auf ihre Fähigkeit, benachbarten Methylenwasserstoffatomen Reactionsfähigkeit zu ertheilen, ist schon wiederholt hingewiesen worden, z. B. von Marckwald¹⁾, Henrich²⁾, Charon³⁾ und mir⁴⁾. Wenn nun die Ansicht richtig ist, dass der Einfluss einer Carbonylgruppe auf α -Wasserstoffatome im Wesentlichen davon abhängt, dass C:O eben eine Doppelbindung ist, so muss eine ähnliche Beweglichkeit von Wasserstoffatomen, wie sie bei O:C.CH beobachtet ist, auch bei C:C.CH nachweisbar sein. Eine einzige Methylenbindung scheint allerdings nur einen ziemlich geringen Einfluss auszuüben, aber bei der Atomgruppierung C:C.CH₂.C:C ist bereits eine Beweglichkeit der Methylenwasserstoffe vorhanden, welche die in den Ketonen mindestens erreicht. Es ist das leicht nachweisbar bei dem von Krämer und Spilker⁵⁾ vor einiger Zeit dargestellten Cyclopentadiën, $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} > \text{CH}_2^6)$. Ketone reagiren mit Aethylnitrit und Natriumäthylat unter Bildung von Isonitrosoketonen. Ganz analog reagirt Cyclopentadiën, indem das Natriumsalz eines *i*-Nitrosocyclopentadiëns entsteht. Säuert man an, so erhält man diesen Körper in einer dimolekularen Form, die wohl in ähnlicher Weise entsteht, wie das Di-Cyclopentadiën. Eine ganz ähnliche Oximirung ist nach Marckwald⁷⁾ beim Inden ausführbar, doch hat er das Oxim nicht näher untersucht.

Cyclopentadiën lässt sich ferner durch Aethylnitrat und Natriumäthylat in ein Nitrocyclopentadiën, $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{NO}_2$, umwandeln, welches als Natriumsalz und Silbersalz isolirt wurde. Beide Salze sind intensiv gefärbt; der freie Nitrokörper ist äusserst unbeständig. Beim Aceton scheinen die Wasserstoffatome nach vorläufigen Versuchen nicht genügend beweglich zu sein, um eine Nitrirung nach

¹⁾ Diese Berichte 28, 1501. ²⁾ Diese Berichte 31, 2103; Monatshefte f. Chem. 18, 273.

³⁾ Compt. rend. 128, 736. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 306, 114.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 552.

⁶⁾ Ich bin Hrn. Dr. Krämer zu grösstem Dank verpflichtet für die liebenswürdige Ueberlassung einer grösseren Menge Di-cyclopentadiën.

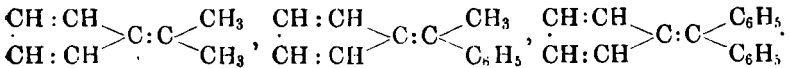
⁷⁾ Diese Berichte 28, 1504.

diesem Verfahren zu ermöglichen, doch lassen sich andere Körper, wie Phenyl-*i*-crotonsäureester und Dibenzylketon, nach Versuchen, welche die HH. Haeckel und Wieland auf meine Veranlassung ausstellten, ganz ebenso in ihren Methylengruppen nitriren¹⁾.

Es dürfte hier eine allgemeine Methode vorliegen, um Körper mit genügend reaktionsfähigen Methylengruppen zu nitriren. Dieselbe entspricht völlig der Methode, nach welcher Angeli²⁾ das Nitrohydroxylamin darstellte. Auch mit Oxalester condensirt sich Cyclopentadiën, wahrscheinlich unter Bildung von Cyclopentadiënoxalester, $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR}^3)$, der als orangerotheres Natriumsalz isolirt wurde.

Sowohl Nitrocyclopentadiën als auch Cyclopentadiënoxalester kuppeln mit Diazoverbindungen, und zwar sogar in stark schwefelsaurer Lösung.

Sehr leicht condensirt sich Cyclopentadiën unter dem Einfluss von Aetzkalkali oder Aethylat mit Aldehyden und Ketonen. Die Ketoncondensationsproducte sind leidlich beständig; es wurden bis jetzt dargestellt die Condensationsproducte mit Aceton, Acetophenon und Benzophenon:



Dieselben sind ausserordentlich intensiv orange bis blutroth gefärbt, und es liegen in ihnen offenbar Repräsentanten einer ganzen Klasse von gefärbten Kohlenwasserstoffen vor, welche sich als Substitutionsproducte eines Isomeren des Benzols, $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} > \text{C:CH}_2$,

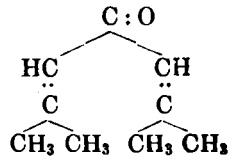
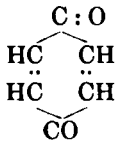
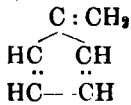
auffassen lassen, das ich wegen der leuchtenden Farbe seiner Derivate als Fulven bezeichne. Obige Kohlenwasserstoffe wären dann Dimethylfulven, Methylphenylfulven und Diphenylfulven. Die Aldehydcondensationsproducte des Cyclopentadiëns sind ebenfalls sehr stark gefärbt, doch verharzen sie so leicht, dass bis jetzt keine genügenden Mengen rein darstellbar waren. Speciell das Benzaldehydcondensationsproduct, wahrscheinlich Phenylfulven, bildet dunkelrothe Blättchen vom Schmp. circa 31°; das Condensationsproduct mit Formaldehyd ist ein gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches sich sehr leicht in gelbe Flocken verwandelt und rapid Sauerstoff absorbt. In ihm liegt wahrscheinlich das Fulven selbst vor.

1) Näheres soll später mitgetheilt werden.

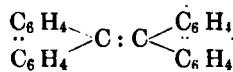
2) Ch.-Zeitg. 20, 176. Atti [5] 5, 120.

3) Oder die tautomere Hydroxylform.

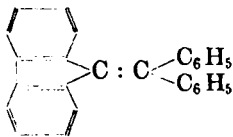
Die Fulvene sind ein interessanter Beweis dafür, dass die Färbung organischer Verbindungen im Wesentlichen durch die Art der Anordnung von Doppelbindungen bedingt ist. Sie ist hier ganz ähnlich, wie in den Chinonen und dem ebenfalls gelben Phoron:



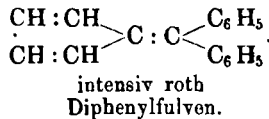
Einen rothen Kohlenwasserstoff, der einen Kohlenstoff-Fünfring sogar zweimal enthält, haben de la Harpe und van Dorp¹⁾, sowie Graebe²⁾ aus Fluoren dargestellt, das Di-biphenylenäthen,



Das Biphenyldiphenylenäthen ist im Gegensatz zu dem rothen Diphenylfulven in fester Form farblos und nur in Lösung gelb³⁾.



farblos, resp. gelb
Biphenyldiphenylenäthen.



Daraus geht hervor, dass der chromophore Charakter des Fulvenringes, $\begin{array}{c} \text{C:C} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{C:C} \end{array}$, durch Anlagerung von Benzolringen merklich verringert wird.

Ketone kuppeln unter geeigneten Bedingungen auch mit Diazoverbindungen. Das Cyclopentadien zeigt selbst diese Reaction, die man bei einem Kohlenwasserstoff garnicht erwarten sollte.

Mit Diazobenzol liefert es in alkalischer Lösung intensiv gefärbte Körper, die indessen, wie die meisten Cyclopentadienderivate, sehr leicht verharzen.

Fluoren und Inden reagiren nach vorläufigen Versuchen ganz ähnlich wie das Cyclopentadien, und auch das Tropiliden dürfte sich ähnlich verhalten. Ich hoffe, Ketonreactionen noch bei anderen Kohlenwasserstoffen wiederzufinden und gedenke ausser den obengenannten:

¹⁾ Diese Berichte 8, 1048.

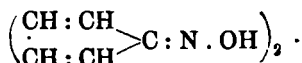
²⁾ Diese Berichte 25, 3146; Ann. d.

Chem. 291, 1.

³⁾ Kaufmann, diese Berichte 29, 73; Klinger u. Lonnes, diese Berichte 29, 739, 2157.

auch das Piperin und einige Terpene, sowie hydroaromatische Kohlenwasserstoffe daraufhin zu untersuchen.

Bis-Isonitrosocyclopentadien,



Man lässt ein Gemisch gleicher Moleküle von frisch destillirtem Cyclopentadien und Aethylnitrit in eine Auflösung von 1 Atomgewicht Natrium in der 15-fachen Menge absolutem Alkohol bei 20—30° eintropfen, indem man wegen der starken Wärmeentwicklung mit Wasser kühlt. Die tief rothbraune Flüssigkeit wird mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge versetzt, zur Entfernung von Schmierem und unverändertem Kohlenwasserstoff zweimal ausgeäthert, dann unter Kühlung schwach schwefelsauer gemacht und sofort erschöpfend ausgeäthert. Der über Natriumsulfat getrocknete, gelbbraune Aetherextract hinterlässt das rohe Oxim (Ausbeute 70—90 pCt. vom Cyclopentadien) in fast weissen Krystallkrusten, die durch mehrmaliges rasches Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen Portionen rein weiss werden und bei 185—186° schmelzen (Zers.).

0.1242 g Sbst.: 0.0602 g H₂O, 0.2865 g CO₂. — 0.2558 Sbst.: 32.5 ccm N (4°, 720 mm).

(C₅H₅ON)₂. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 62.91, » 5.38, » 14.78.

Weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver; fast unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer in Essigester, leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich. Der Körper scheidet sich nur langsam aus Lösungsmitteln ab, längeres Kochen mit Wasser bewirkt theilweise Zersetzung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet Hydroxylamin ab (Reaction mit Fehling'scher Lösung), aber auch in der Hitze nur sehr unvollständig. In Natronlauge ist das Oxim leicht löslich.

Benzoylderivat, (C₅H₄ON . COC₆H₅)₂. Die Lösung des Oxims in stark verdünnter Natronlauge wird mittels der Turbine mit überschüssigem Benzoylchlorid verrührt. Das als feste, weisse Masse abgeschiedene Benzoat wird aus Chloroform, bei kleineren Mengen unter Zusatz von absolutem Alkohol, umkrystallisirt. Weisses, krystallinisches Pulver oder feine Nadelchen vom Schmp. 208—209° (Zers.).

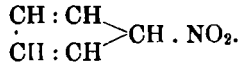
0.1755 g Sbst.: 0.4647 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1921 g Sbst.: 11.7 ccm N (5°, 718 mm). — 0.1557 g Sbst.: 9.7 ccm N (4°, 714 mm).

0.5035 g Sbst.: 27.28 g CHCl₃, Sdp.-Erhöhung 0.190°. — 0.9445 g Sbst.: 26.14 g CHCl₃, Sdp.-Erhöhung 0.360°. — 1.0855 g Sbst.: 31.23 g CHCl₃, Sdp.-Erhöhung 0.30°.

(C₁₂H₉O₂N)₂. Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.03, M 398.

Gef. » 72.22, » 4.53, » 7.04, 7.19, » 356, 367, 424.

Nitrocyclopentadiën,



Natriumsalz. Zu einer Auflösung von 2.3 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol giebt man 9.1 Aethylnitrat, kühlt auf Zimmertemperatur ab und setzt 6.6 g Cyclopentadiën hinzu. Man lässt die klare braune Flüssigkeit in kaltem Wasser einige Stunden stehen, saugt das in feinen, rothbraunen Blättchen abgeschiedene Natriumsalz ab und wäscht es mit Aether aus.

Das Salz ist nur schwer zu reinigen, da es einigermaassen zersetzlich ist. In Wasser und Alkohol ist es mit starker rothbrauner Farbe leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Krusten oder als Pulver wieder ab. Zur Analyse wurde es mehrmals in sehr gelinder Wärme in absolutem Alkohol gelöst und, nachdem der grösste Theil des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abdestillirt war, mit nicht zuviel Aether wieder ausgefällt.

0.2201 g Sbst.: 20.7 ccm N (12°, 699 mm). — 0.2833 g Sbst.: 0.14855 g Na₂SO₄.

C₅H₄NO₂Na. Ber. N 10.52, Na 17.29.

Gef. » 10.26, » 16.99.

Durch Berührung mit einem glühenden Draht verpufft das Salz. In Wasser ist es nach möglichster Reinigung mit nahezu neutraler Reaction löslich.

Das freie Nitrocyclopentadiën fällt aus der nicht zu verdünnten Lösung des Salzes in schnell erstarrenden, fast weissen Oeltröpfchen aus, die aber ausserordentlich rasch unter Braunfärbung verschmieren. Schüttelt man sofort mit Petroläther, so nimmt dieser wenigstens einen Theil des Nitrosokörpers mit hellgelber Farbe auf, während der verschmierte Antheil in braunen Flocken ungelöst bleibt. Beim schnellen Verdunsten kleiner Mengen bleibt der Nitrokörper in stechend riechenden, sehr flüchtigen, gelben Nadelchen von saurer Reaction zurück; destillirt man bei grösseren Mengen den Petroläther ab, so geht, selbst wenn man bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck destillirt, ein Theil mit den Dämpfen über, der Rest bleibt als braune verschmierte Masse zurück, sodass bis jetzt nicht genügend zur Analyse erhalten werden konnte.

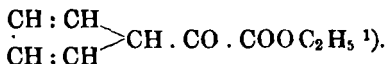
Die Nitroverbindung kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung tief violett, und sogar in stark schwefelsaurer tief orange.

Silbersalz. Dasselbe fällt durch Silbernitrat aus dem rohen Natriumsalz in gelben Flocken, bei etwa 30° in Blättchen vom Aussehen des Jodbleis aus. Sehr schwer löslich in Wasser; die Lösung oder das feuchte Salz schwärzt sich bald, sodass auch bei schnellstem Auswaschen das trockne Salz stets bräunlich und etwas zersetzt ist.

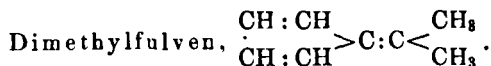
0.2145 g Sbst.: 0.2220 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.2460 g Sbst.: 14.2 ccm N (9°, 709 mm). — 0.2780 g Sbst.: 0.1365 Ag.

C₅H₄O₂N Ag. Ber. C 27.52, H 1.84, N 6.42, Ag 49.54.
Gef. » 28.23, » 1.92, » 6.47, » 49.10.

Cyclopentadiënoxalester,



Zu einer lauwarmen Auflösung von 2.3 g Natrium in 35—40 ccm absolutem Alkohol giebt man ein Gemisch von 6.6 g Cyclopentadiën und 14.6 g Oxalester, indem man durch gelinde Kühlung eine zu hohe Temperatursteigerung verhindert. Die Reaction geht augenblicklich unter Rothfärbung und starker Erwärmung vor sich, beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in tiefrothen Nadelchen aus, die mit Toluol gewaschen werden. An der Luft wird das rothe Salz sehr schnell gelb, im Exsiccator werden die rothe und gelbe Verbindung allmählich orange. Das Salz ist mit gelber Farbe sehr löslich in Wasser, mit rother in Alkohol, Essigester, schwerer in alkoholhaltigem Aether und zersetzt sich in diesen Lösungen so schnell, dass es bis jetzt nicht umkrystallisirt werden konnte. Es waren daher noch keine gut stimmenden Analysen zu erhalten, doch dürfte an der Formel des Körpers nicht zu zweifeln sein. In Sodalösung kuppelt das Salz mit Diazobenzolsulfosäure tief violett, in verdünnter Schwefelsäure tief orange. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung ein sodalösliches Oel, wohl den freien Cyclopentadiënoxalester.



Zu einer lauwarmen Lösung von 4.6 g Natrium in absolutem Alkohol giebt man unter Vermeidung zu starker Erwärmung ein Gemisch von 13.2 g Cyclopentadiën und 11.6 g Aceton. Die Reaction ist nach wenigen Minuten beendet. Man giesst in Wasser und destillirt mit Dampf, wobei im Kolben nur wenig Flocken zurückbleiben, während das Dimethylfulven leicht übergeht. Man sammelt mit wenig Aether und destillirt den Aetberrückstand im Vacuum. Ausbeute 70—80 pCt. der Theorie.

0.1652 g Sbst.: 0.5465 g CO₂, 0.1409 g H₂O.

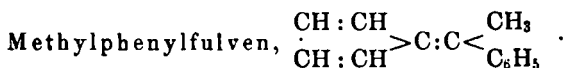
C₈H₁₀. Ber. C 90.57, H 9.43.
Gef. • 90.22, » 9.48.

Dimethylfulven ist ein leuchtend orange gefärbtes Oel von eigenthümlichem, an Hydrobenzole erinnerndem, etwas stechendem Geruch, das schon mit Aetherdämpfen merklich flüchtig ist. Sdp. 46°

¹⁾ Oder die tautomere Hydroxylform.

bei 11 mm. Unter gewöhnlichem Druck geht der grösste Theil bei 153—154° (717 mm) über, dann steigt das Thermometer und im Kolben bleibt etwas dicker, gelber Syrup, vielleicht ein Polymerisationsproduct. $d_{4}^{17} = 0.8858$.

Der Kohlenwasserstoff nimmt an der Luft schnell unter Harzbildung Sauerstoff auf; concentrirte Schwefelsäure verwandelt ihn, ohne ihn merklich zu lösen, in ein tiefrothes Harz, das mit Wasser schwarz wird; Brom giebt momentan ein farbloses Bromid. Versetzt man die Lösung in viel Eisessig mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so fallen fast farblose Flocken aus, die auf Zusatz von viel concentrirter Schwefelsäure rothbraun in Lösung gehen.



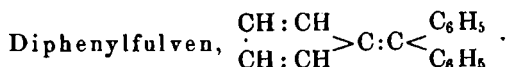
Dasselbe wird ganz wie das Dimethylfulven unter Verwendung von Acetophenon dargestellt. Ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs scheidet sich bei der Reaction ölig ab. Beim Dampfdestilliren hinterbleibt merklich mehr gelbbrauner Rückstand; der übergegangene Kohlenwasserstoff ist selbst im Vacuum nur theilweise flüchtig, indem stets ein erheblicher Theil sich bei der hohen Siedetemperatur (130.5° bei 10.5 mm) in ein rothes Harz verwandelt.

0.1683 g Sbst.: 0.5715 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.86, H 7.14.

Gef. » 92.62, » 7.20.

Methylphenylfulven ist ein Oel von der Farbe einer Chromsäurelösung von eigenthümlichem, an Azobenzol erinnernden Geruch. In kaltem Wasser sinkt es eben noch unter, in warmem steigt es auf. An der Luft verharzt es schnell. In Eisessig giebt es mit Eisessig-Schwefelsäure eine fast weisse Fällung, beim Kochen tritt, je nach der Menge der Säure, eine dunkelgrüne bis graublau Färbung auf. Brom giebt ein farbloses Bromid.



1 Mol.-Gew. Benzophenon wird in einer Lösung von 1 Atom.-Gew. Natrium in der 12—15-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst; dazu tropft man in gelinder Wärme 1 Mol.-Gew. Cyclopentadien. Das Condensationsproduct scheidet sich als rasch erstarrendes Oel ab. Aus Petroläther, worin es, wie in allen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich ist, krystallisirt das Diphenylfulven in prächtigen, tief rothen Prismen oder aus concentrirter Lösung in grossen, dicken Tafeln vom Schmp. 82°, von schwachem Geruch nach Azobenzol.

0.1645 g Sbst.: 0.5668 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 24.98 g Nitrobenzol.
 Sbst. I 0.5389 g, Sbst. II 1.1300 g, Depression I 0.653°, Depression II 1.313°.
 C₁₈H₁₄. Ber. C 93.91, H 6.09, M 230.
 Gef. » 93.97, » 6.11, » 232, 242.

Diphenylfulven oxydirt sich in Lösung nicht so leicht wie die obigen beiden Fulvene; Brom giebt ein farbloses Bromid; Kaliumpermanganat wird in alkoholischer Lösung sofort reducirt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe. Versetzt man die Eisessiglösung mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht beim Kochen eine tiefgrüne Färbung.

Diazobenzol und Cyclopentadien.

Löst man Diazobenzolchlorid in sehr wenig Wasser, versetzt mit 1 Mol.-Gew. Cyclopentadien und soviel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht, so tritt auf Zusatz von concentrirtem methylalkoholischem Kali unter Kühlung mit Kältemischung Reaction erst ein, und zwar ohne Gasentwicklung, wenn alles Diazochlorid zersetzt ist. Das nach Zusatz von 2 Mol.-Gew. Kali erhaltene Reactionsproduct ist ein schwarzer, in Wasser und Alkalien unlöslicher, kohlenähnlicher Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft. Lässt man umgekehrt die wässrig-alkoholische Lösung der Componenten in stark gekühltes, concentrirtes, methylalkoholisches Kali einlaufen, so wird um so mehr eines mit violetter Farbe wasserlöslichen Körpers gebildet, je mehr Kali man anwendet. Säuren fällen aus der violetten, schnell verharzenden Lösung rothbraune Flocken, die nicht alkalilöslich sind.

Bei vorstehenden Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Winter in dankenswertheater Weise eifrigst unterstützt.

104. Johannes Thiele und Heinrich Eichwede:

Zur Constitution des Tribromphenolbroms.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Mit den meisten Reagentien setzt sich Tribromphenolbrom unter Rückbildung von Tribromphenol um¹⁾, durch Behandeln mit Bleiacetat gelingt es aber leicht, zwei Bromatome gegen Sauerstoff auszutauschen.

10 g fein gepulvertes Tribromphenolbrom werden, in Eisessig aufgeschlämmt, mit einer Lösung von ca. 30 g Bleiacetat bei 60–70°

¹⁾ Benedikt, Ann. d. Chem. 199, 128. Monatsh. f. Chem. 1, 360. Werner, Bull. soc. chim. 43, 273.