

Mittheilungen.

552. Fritz Noeldechen: Ueber einige Derivate des Cyclopentadiens.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. November.)

Vor einigen Jahren gelang es Kraemer und Spilker¹⁾, einen Kohlenwasserstoff C_5H_6 , das Cyclopentadien, im Steinkohlentheer nachzuweisen und seine Constitution $C_2H_2''-C_2H_2''$ festzustellen. Das

Cyclopentadien selbst sowohl, wie auch die erste Reihe der von ihm erhaltenen Additionsproducte, zeigten eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit. Unter Anderem erhielten die HHrn. Kraemer und Spilker aus dem Monochlorcyclopenten durch Einwirkung von Ammoniak auch eine Base, die nach der Analyse ihres Platinchloriddoppelsalzes die Zusammensetzung $C_5H_7.NH_2$ hatte und wahrscheinlich Amidocyclopenten war. Die Ausbeute an derselben war jedoch, nach Mittheilung des Hrn. Dr. Spilker, sehr gering. Mehrfache Versuche, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kraemer zur Gewinnung dieser Base anstellte, ergaben ebenfalls schlechte Resultate. Bei der Einwirkung von Ammoniak in wässriger Lösung, in verschiedener Concentration, wurden stets grössere Mengen eines ungesättigten Alkohols, aber nur in verschwindend geringer Menge (5 pCt.) die Base erhalten, während in reichlichem Maasse Verharzung eintrat. Nicht besser waren die Ergebnisse bei Anwendung des Ammoniaks in alkoholischer Lösung, sowie in gasförmigem Zustande. Dagegen gelang die Einwirkung primärer Amine auf das Monochlorcyclopenten. Mit Anilin verbindet sich dasselbe ziemlich glatt unter Bildung von Anilidocyclopenten. Noch glatter geht die Einwirkung von Piperidin auf Monochlorcyclopenten von statten.

Das Monochlorcyclopenten wurde in der von Spilker (l. c.) angegebenen Weise durch Einleiten von trockner Salzsäure in frisch destillirtes Cyclopentadien bei -15° dargestellt. Es ist, frisch bereitet und gereinigt, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit und hält sich, bei Eiskühlung und Lichtabschluss, 1 — 2 Tage; sonst färbt es sich jedoch binnen ganz kurzer Zeit gelblich, dann violett und schliesslich tritt unter Abscheidung von Salzsäuredämpfen völlige Verharzung ein. Das Product muss daher sogleich im Vacuum fractionirt werden; unter 45 mm Druck geht dabei das Monochlorcyclopenten bei

¹⁾ Diese Berichte 29, 552.

50° über. Die Ausbeuten waren schwankend, 40—75 pCt. der Theorie, weil mitunter bei der Destillation ganz plötzliche Zersetzung eintrat.

Anilidocyclopenten, $C_6H_5.NH.C_5H_7$.

285 g frisch destillirtes Monochlorcyclopenten wurden langsam in 777 g Anilin unter guter Kühlung, sodass die Temperatur nicht über 10° stieg, einfließen gelassen. Bei lebhafter Reaction wurde das Gemisch bald zu einem dickflüssigen, braunen Krystallbrei. Um das ausgefällte salzsaure Anilin, sowie den Ueberschuss an Anilin abzuscheiden, wurde das Gemenge mit 20-procentiger Essigsäure ausgeschüttelt, in welcher sich die gebildete Base fast unlöslich zeigte. Das abgeschiedene Oel wurde sodann mit Wasserdampf übergetrieben, wobei erhebliche Mengen Harz zurückblieben, in Benzol aufgenommen und im Vacuum destillirt. Das Anilidocyclopenten siedete constant unter 25 mm Druck bei 152—153°. Die Ausbeute betrug 43 pCt. der Theorie.

Frisch bereitet, ist das Anilidocyclopenten ein wasserhelles, bei 260° siedendes Oel, das sich jedoch schon nach wenigen Tagen gelb färbt. Sonst hält sich die Base unverändert; sie zeigt deutlich basischen und nicht unangenehmen, charakteristischen Geruch. In Wasser ist sie fast unlöslich, in sonstigen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie völlig zerstört. Brom wird beim Zufügen zu der Base in Petrolbenzinlösung sogleich absorbirt.

$C_{11}H_{13}N$. Ber. C 82.98, H 8.19, N 8.83.

Gef. » 82.84, 82.90, » 8.50, 8.38, » 8.98, 8.92.

Eine Molekulargewichtsbestimmung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergab 162.6 (ber. 158.7).

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base in weissen Nadeln aus und wird aus absolutem Alkohol in kurzen Prismen erhalten, die bei 140—142° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

$C_{11}H_{13}N.HCl$. Ber. C 67.51, H 7.18, Cl 18.13.

Gef. » 67.57, » 7.33, » 18.42.

Das Platinchloriddoppelsalz, $[C_{11}H_{13}N.HCl]_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates durch einen Ueberschuss von Platinchloridlösung als gelber Niederschlag abgeschieden, der in Kurzem durch Reiben sich in goldgelbe Blättchen verwandelt. Aus salzsäurehaltigem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren; es verliert durch Trocknen bei 110° $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und zersetzt sich bei etwa 140°, ohne zu schmelzen.

Ber. H_2O 3.58, Pt 26.77.

Gef. » 3.58, » 27.14.

Das Pikrat fällt beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Natriumpikrat-Lösung als dickes, rothes Oel aus, das jedoch bald fest wird. Aus Benzol krystallisirt es in gelben, würfelförmigen Krystallen, die bei 154—155° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich und zersetzt sich beim Erwärmen damit. In Alkohol ist sie leicht löslich, ebenso in der Wärme in Benzol.

Ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit ist das Sulfat $[C_{11}H_{13}N]_2 \cdot H_2SO_4$, welches sich beim Lösen der Base in der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure nach wenigen Minuten in weissen Flocken ausscheidet, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 197° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es in der Kälte unlöslich; in Wasser, mit welchem es sich beim Erhitzen zersetzt, sehr schwer löslich.

Ber. C 63.43, H 6.74.
Gef. » 63.68, » 6.95.

Aehnlich verhält sich das Oxalat, $[C_{11}H_{13}N]_2 \cdot C_2H_2O_4$.³ In Alkohol ist es dagegen sehr leicht löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 122°.

Ber. C 70.56, H 6.88.
Gef. » 70.83, » 6.76.

Acetylanilidocyclopenten, $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot C_5H_7$. Zu der Base wurde die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid allmählich hinzugefügt. Die Vereinigung trat sogleich unter lebhafter Erwärmung ein. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch etwa mit der 20-fachen Menge kalten Wassers versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit farblose, lange Nadeln ausschieden. Diese wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und nochmals aus viel Wasser umkrystallisirt. In Alkohol und Essigsäure ist der Körper sehr leicht, in Wasser und Ligroin sehr schwer löslich. Schmp. 128°.

$C_{13}H_{15}NO$. Ber. C 77.58, H 7.46.
Gef. » 77.71, » 7.59.

Benzoylanilidocyclopenten, $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5) \cdot C_5H_7$. Die Base wurde mit verdünnter Natronlauge versetzt und bei guter Kühlung die berechnete Menge Benzoylchlorid eingetragen. Unter starker Erwärmung schied sich sofort ein weisses, dickes Oel ab, das nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrte. Dieser wurde zerrieben, mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkrystallisirt. Es schieden sich durchsichtige, hexagonale Prismen aus, vom Schmp. 76—77°. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Ligroin in der Kälte fast unlös-

lich; beim Erhitzen mit Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, tritt Zersetzung ein.

$C_{18}H_{17}NO$. Ber. C 82.10, H 6.48, N 5.34.
Gef. » 82.37, » 6.66, » 5.31.

Cyclopentenyl-diphenylharnstoff, $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).C_5H_7$. Aequivalente Mengen Base und Phenylisocyanat wurden in ätherischer Lösung zusammengebracht. Die Reaction geht ziemlich langsam vor sich, nach einiger Zeit bilden sich weisse, harte Krusten, die sich aus absolutem Alkohol in kleinen Blättchen ausscheiden. In Benzol und heissem Alkohol sind dieselben leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser, in welchem er unlöslich ist, schmilzt der Körper ohne Zersetzung zu einem Oele, das beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Schmp. 112° .

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. C 77.66, H 6.49.
Gef. » 77.75, » 6.48.

Cyclopentenyl - diphenylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.N(C_6H_5).C_5H_7$. Die Einwirkung des Phenylsenföls auf das Anilidocyclopenten ist noch schwächer, als die des Phenylisocyanats. Die Base wurde, in Aether gelöst, mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich die Verbindung allmählich in Krystallen aus und wurde, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden, farblosen Nadeln erhalten, die den Schmp. 130° zeigten. In Wasser wie in Aether ist sie sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol.

$C_{18}H_{18}N_2S$. Ber. C 73.42, H 6.13.
Gef. » 73.73, » 6.29.

Cyclopentenylphenylhydrazin-chlorhydrat.

5 g Anilidocyclopenten wurden in etwa dreifachem Ueberschuss 20-procentiger Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in 10-procentiger wässriger Lösung allmählich hinzuzufliessen gelassen. Es trat sofort eine gelbliche Trübung ein, bis sich mehr und mehr ein röthlich-gelbes, zu Boden sinkendes Oel ausschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen und im Vacuum eingedunstet. Das zurückbleibende Oel — das Cyclopentenylphenyl-nitrosamin — zeigte deutlich die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Bei der Reduction desselben, die entsprechend der Vorschrift von E. Fischer für das Methylphenylhydrazin¹⁾ in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführt wurde,

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 153.

wurde neben viel Harz ein hellgelbes Oel erhalten, welches Fehling'sche Lösung stark reducirte. Dieses wurde, in Aether gelöst, durch verdünnte Salzsäure in das Hydrochlorat übergeführt und im Vacuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde sodann nach wiederholtem Umlösen aus Wasser und Eindunsten im Vacuum heiss mit absolutem Alkohol ausgezogen; das Filtrat erstarrte bald zu einer Masse von silberglänzenden, weissen Schüppchen, die bei 215—217° unter Zersetzung schmolzen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Aether, Benzol und Ligroin fast unlöslich. Die Ausbeute war sehr gering, und eine Analyse des Salzes konnte nicht mehr ausgeführt werden; es darf jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit als das salzsaure Salz des Cyclopentenylphenylhydrazins hingestellt und ihm die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_5\text{H}_7 \cdot \text{HCl}$ zugeschrieben werden.

Um das Verhalten der doppelten Bindung des Cyclopentenrestes im Anilidocyclopenten zu prüfen, wurde die Base mit Jodwasserstoffsäure, sowie mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 200° erhitzt. Bei beiden Versuchen ergab sich als Spaltungsproduct Anilin und ein amorpher, in allen Lösungsmitteln völlig unlöslicher, rother Körper.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Anilidocyclopenten.

10 g Base wurden in 580 g Amylalkohol gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit 29 g Natrium langsam eingetragen. Nach beendigter Reaction wurde die Flüssigkeit unter guter Kühlung mit concentrirter Salzsäure schwach übersättigt, das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltrirt und der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Die zurückgebliebene saure Lösung wurde dann mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen desselben blieb ein dunkles Oel zurück, das zur Reinigung im Vacuum destillirt wurde und zwischen 257° und 262° siedete. Das übergegangene Oel war wasserhell, schwach gelblich gefärbt, von eigenartigem, scharfem Geruch, der von dem des Anilidocyclopentens durchaus verschieden war.

Das Chlorhydrat dieser Base, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung erhalten, ist zum Unterschied von dem des Anilidocyclopentens in einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure völlig unlöslich und auch in Wasser beträchtlich schwerer löslich. Durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether wird es in weissen, langen Nadeln erhalten, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen.

Obleich also die erhaltene Base in ihrem Siedepunkt fast völlig der ursprünglichen gleich, zeigte das salzsaure Salz einige bemerkens-

werthe Unterschiede in Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. Die Analysen stimmten jedoch, wider Erwarten, nicht auf das Salz der um zwei Wasserstoffatome reicheren Base, sondern mit hinreichender Genauigkeit auf das Chlorhydrat des ursprünglichen Anilidocyclopentens.

$C_{11}H_{15}N.HCl.$	Ber. C 66.82,	H 8.12,	N 7.11, Cl 17.95.
$C_{11}H_{13}N.HCl.$	Ber. » 67.51,	» 7.18,	» 7.18, » 18.15.
	Gef. » 68.02, 67.77,	» 7.23, 7.35.	

Es dürfte demnach anzunehmen sein, dass bei diesem Process durch eine Verschiebung der doppelten Bindung im Cyclopentenrest eine isomere Base gebildet wird.

Das Platinchloriddoppelsalz, $[C_{11}H_{13}N.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, fällt beim Zufügen von Platinchloridlösung zu dem in wenig Wasser gelösten Chlorhydrat als ein krystallinischer, rothgelber Niederschlag aus. Das Salz zersetzt sich bei 135° und zeigt im Uebrigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Doppelsalz der ursprünglichen Base. Beim Trocknen bei 110° verliert es 2 Mol. Krystallwasser.

Ber. H_2O	4.72, Pt 26.77.
Gef. »	4.94, » 27.03.

Piperidylcyclopenten, $C_5H_{10}N.C_5H_7$.

20 g frisch destillirtes Monochlorcyclopenten wurden bei -5° langsam in 33 g (entsprechend 2 Mol.) Piperidin eingetragen. Unter starker Wärmeentwicklung schied sich salzsaures Piperidin als weisse, voluminöse Masse aus. Zu dem Gemisch wurde vorsichtig so viel Wasser hinzugefügt, dass alles salzsaure Piperidin gelöst war, das hierbei sich abscheidende Oel mit 20-procentiger Schwefelsäure neutralisirt und zur Entfernung von geringen Verharzungen mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht wurde nun mit verdünnter Natronlauge übersättigt und die Base mit Aether aufgenommen. Im Vacuum destillirt, ging die Base unter 23 mm Druck bei $94-96^\circ$ über. Die Ausbeute betrug 58 pCt. der Theorie.

Das Piperidylcyclopenten ist ein gelbes, wasserhelles, bei $206-207^\circ$ siedendes Oel von piperidinähnlichem, aber viel unangenehmerem, scharfem Geruch. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an und ist leicht flüchtig. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Brom wird sogleich absorbiert. Mit Jodmethyl reagirt die Base sehr heftig, indem unter starker Erwärmung sogleich die Fällung eines weissen, krystallinischen Niederschlages eintritt. Als tertiäre Base erweist sich das Piperidylcyclopenten dadurch, dass Säurechloride nicht auf sie einwirken; ebenso auch nicht Phenylsenföhl.

$C_{10}H_{17}N.$	Ber. C 79.42,	H 11.28.
	Gef. » 80.16, 79.43,	» 11.40, 11.30.

Das Chlorhydrat, beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base entstehend, ist stark wasseranziehend, in Alkohol sehr leicht löslich und fällt auf Aetherzusatz daraus in weissen Krystallen nieder, die bei 190° sich allmählich zersetzen.

Das Sulfat bildet sich beim Eindunsten einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure als eine zähe Masse, die, im Exsiccator getrocknet, auch fest wird. Das Salz ist sehr zerfliesslich; in Alkohol ist es sehr leicht, in Aether schwer löslich.

553. Ludwig Ramberg: Ueber die optisch-activen Formen der α -Brompropionsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. November.)

Seit einiger Zeit mit der Untersuchung einiger α -Substitutionsderivate der Propionsäure beschäftigt, deren Spaltung durch Krystallisation der Salze mit activen Basen nicht oder nur schwierig gelingen wollte, habe ich mich bemüht, eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung der activen Formen der α -Brompropionsäure ausfindig zu machen, um, von dieser Säure ausgehend, durch Austausch des Halogens gegen andere Radicale möglicher Weise die erwarteten optischen Isomeren zu erhalten. Zwar haben Walden¹⁾, sowie Purdie und Williamson Ester der optisch-activen α -Chlor- und α -Brom-Propionsäure dargestellt; die freien Säuren sind aber meines Wissens noch nicht beschrieben worden. Ausserdem ist die von den erwähnten Forschern benutzte Methode, Austausch des Hydroxyls in den activen Milchsäuren gegen Halogen durch Einwirkung von Phosphorhalogeniden, eine recht unangenehme und immerhin mit erheblichem Materialverlust verbundene Operation.

Durch das in den folgenden Zeilen erwähnte Verfahren gelingt es aber leicht und fast ohne Verlust, wenigstens die linksdrehende α -Brompropionsäure zu erhalten: auch die rechtsdrehende Form kann gleichzeitig fast rein gewonnen werden. Die Spaltung wird durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt: 20g α -Brompropionsäure werden in etwa 500 ccm Wasser von 40–50° gelöst und zur Lösung 20 g Cinchonin in kleinen Portionen unter Schütteln gegeben. Setzt man auf einmal zu viel Cinchonin zu, so scheidet sich eine

¹⁾ Diese Berichte 28, 1287 (1895).