

liefern letztere ein braunes (elektrisches) Pulver. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 271—272°. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Äthylenbromid oder Chloroform ändert sich der Schmelzpunkt nicht. In kaltem und heißem Eisessig und Alkohol ist der Kohlenwasserstoff schwer, in heißem Essigester, Benzol und Chloroform leichter löslich. Seine Lösungen sehen braun aus.

$C_{30}H_{22}$. Ber. C 94.24, H 5.76.
Gef. » 94.1, 94.21, » 6.1, 5.84.

Molekulargewichtsbestimmung.

Chloroform: 26.3 g. Angew. Subst.: 0.181 g. Sdp.-Erh.: 0.07°.
» » 0.2895 » » 0.11°.
» » 0.3375 » » 0.12°.

Mol.-Gew. Ber. 382. Gef. 360, 366, 391.

Die mit Hilfe von rauchender Schwefelsäure hergestellte wäßrige Lösung des Ditolyl-diphensuccindadiens färbt Wolle mit brauner Farbe an. Auf ungebeizter Baumwolle wird keine echte Färbung erzeugt.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium der Landesuniversität.

399. K. v. Auwers: Über Cyclo-pentadien.

(Eingegangen am 12. Oktober 1912.)

Die interessante Arbeit von Stobbe und Reuß¹⁾ über die Polymerisation des Cyclo-pentadiens veranlaßt mich, schon jetzt die folgende kurze Bemerkung zu veröffentlichen, deren Inhalt ich zusammen mit anderen Beobachtungen erst später mitzuteilen gedachte.

Nach dem Erscheinen der bekannten Arbeit von Willstätter und Waser²⁾ über das Cyclo-octatetraen habe ich das Cyclo-pentadien von neuem optisch untersucht, um zu entscheiden, ob die von sämtlichen Beobachtern festgestellten spektrochemischen Depressionen dieses Körpers in der Tat lediglich durch die leichte Polymerisation der Substanz bedingt seien, wie Brühl und ebenso Eisenlohr und ich³⁾ angenommen hatten. Die neueren Beobachtungen über die Spektrochemie ungesättigter ringförmiger Gebilde ließen es nämlich als möglich erscheinen, daß das eigentümliche optische Verhalten jenes Kohlenwasserstoffs im wesentlichen eine Folge seiner besonderen

¹⁾ A. 391, 151 [1912].

²⁾ B. 44, 3423 [1911].

³⁾ B. 43, 820, 1545 [1910].

Struktur sei, und seine Neigung zur Polymerisation erst in zweiter Linie mitspreche.

Von den verschiedenen zu diesem Zweck angestellten Versuchen, die der Hauptsache nach gleichartig verliefen, diene der folgende als Beispiel.

Cyclo-pentadien, das in bekannter Weise aus Di-cyclo-pentadien gewonnen worden war und unter gewöhnlichem Druck bei etwa 41° siedete, wurde unmittelbar nach seiner Darstellung nochmals im Vakuum (16 mm) übergetrieben, wobei sich das Siedegefaß in einer kräftigen Kältemischung aus Eis und Kochsalz befand, während die Vorlage durch feste Kohlensäure gekühlt wurde. Sobald der größere Teil der Flüssigkeit übergegangen war, wurde die Destillation unterbrochen und der Inhalt der Vorlage sofort von zwei Beobachtern gleichzeitig auf Dichte und Brechungsvermögen untersucht¹⁾.

$d_4^0 = 0.8228$; daraus $d_4^{4.1} = 0.8190$. — $n_\alpha = 1.45031$, $n_D = 1.45418$, $n_\beta = 1.46355$, $n_\gamma = 1.47172$ bei 4.1° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_6 $\bar{2}$. . .	21.99	22.16	0.54	0.85
Gef.	21.69	21.85	0.55	0.88
EM	- 0.30	- 0.31	+ 0.01	+ 0.03
EΣ	- 0.45	- 0.47	+ 2%	+ 4%

Ein genauer Vergleich der Dichte und der Brechungsindices dieses Präparates mit den entsprechenden Konstanten der früheren, unter gewöhnlichem Druck destillierten Proben ist nicht möglich, da jene bei Zimmertemperatur untersucht wurden und für eine zuverlässige Umrechnung der verschiedenen Daten auf eine bestimmte Temperatur zuvor ermittelt werden müßte, wie sich Dichte und Brechungsindices dieser Substanz mit der Temperatur ändern. Immerhin läßt sich sagen, daß eine annähernde Übereinstimmung jedenfalls vorhanden ist²⁾.

¹⁾ Hrn. Dr. W. Murawski danke ich bestens für seine Mitarbeit.

²⁾ Nimmt man beispielsweise für die Änderung der Dichte den Mittelwert 0.00093 für 1° an (vergl. Roth-Eisenlohr, Refrakt. Hilfsbuch S. 75), so würde die Dichte des obigen Präparates bei 16° 0.8079 betragen, während bei anderen Proben folgende Werte gefunden wurden: $d_4^{14.1} = 0.8083$ (Eyckman, C. 1907, II, 1211); $d_4^{16.1} = 0.8070$, $d_4^{16.1} = 0.8085$, $d_4^{16.3} = 0.8037$ (Auwers und Eisenlohr). Es fragt sich aber, ob jener Mittelwert in diesem Falle anwendbar ist, da der Körper schon bei 41° siedet, jener Wert aber im allgemeinen nur für Temperaturen gilt, die mindestens 40° unterhalb des Siedepunktes der Verbindung liegen.

Am ersten läßt sich noch die Dispersion zum Vergleich der verschiedenen Präparate heranziehen, denn da die Indices für die vier Linien H_{α} , D , H_{β} und H_{γ} sich innerhalb des hier in Frage kommenden Gebietes ziemlich gleichförmig mit der Temperatur ändern — Mittelwerte für 1° 0.00044, 0.00044, 0.00045 und 0.00046¹⁾ —, so wird der Wert $n_F - n_C$, den Stobbe und Reuß neben den einzelnen Indices zur Charakterisierung von Gemischen aus Cyclo-pentadien und Di-cyclo-pentadien verwenden, von der Temperatur nur wenig abhängig sein.

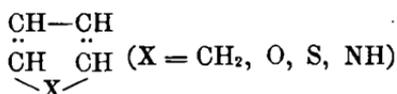
Für das in der Kälte gereinigte Präparat hat diese Größe den Wert 0.01324 (4.1°), während sich aus den Beobachtungen von Eykman und von Eisenlohr die Zahlen 0.01289 (14.1°), 0.01291 (16.1°), 0.01281 (16.1°) und 0.01309 (16.3°) ergeben. Stobbe und Reuß fanden den etwas niedrigeren Wert 0.01267. Da nach den Feststellungen der genannten Autoren die Dispersion $n_F - n_C$ mit wachsendem Gehalt des Gemisches an Di-cyclo-pentadien regelmäßig sinkt, so darf das hier besprochene Präparat, wie nach seiner Darstellung zu erwarten war, wohl als das reinste bisher gewonnene Cyclo-pentadien betrachtet werden. Weiter zeigt aber ein Vergleich der angeführten Werte mit den Zahlen der Tabelle I von Stobbe und Reuß, daß auch die unter gewöhnlichem Druck destillierten Präparate dieses Körpers nicht in dem Maße polymerisiert sind, wie man früher angenommen hatte, sondern daß man in der Tat, wie Stobbe und Reuß angeben, auch auf diesem Wege annähernd reines Cyclo-pentadien gewinnen kann, wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden. Freilich scheint der Reinheitsgrad derartiger Präparate, wie die mitgeteilten Dispersionswerte zeigen, zu schwanken und wird vornehmlich von der Form des Destillationsgefäßes und der Art, wie die Destillation durchgeführt wird, abhängen. Indessen werden hierdurch die Ergebnisse, zu denen Stobbe und Reuß gelangt sind, in keiner Weise berührt.

Die Werte, die für die Mol-Refraktion und -Dispersion des in der Kälte gereinigten Cyclo-pentadiens gefunden worden sind, unterscheiden sich kaum von den Beobachtungen an den früheren Präparaten. Die damit abermals festgestellte Depression des molekularen und spezifischen Brechungsvermögens ist also nicht, wie früher vermutet wurde, eine Folge vorgeschrittener Polymerisation, sondern eine Erscheinung, die dem monomeren Körper eigen ist. Denn daß sich die Substanz im Verlauf von etwa einer halben Stunde unter den angegebenen Bedingungen erheblich polymerisieren

¹⁾ Vergl. Roth-Eisenlohr, S. 76.

könne, ist nicht nur an sich unwahrscheinlich, sondern nach den Untersuchungen von Stobbe und Reuß sicher ausgeschlossen.

Das Cyclo-pentadien ähnelt mithin in seinem spektrochemischen Verhalten den analog gebauten heterocyclischen Verbindungen Furan, Thiophen und Pyrrol, denn die Refraktionen dieser Körper weisen bekanntlich gleichfalls Depressionen in verschiedener Stärke auf, während ihre Dispersionen normal sind oder nur unbedeutend hinter dem berechneten Wert zurückbleiben. Es gewinnt danach den Anschein, als ob isocyclische und heterocyclische Ringsysteme von der allgemeinen Form



regelmäßig durch eine Depression des molekularen Brechungsvermögens ausgezeichnet sind. Die Ursache dieser Erscheinung wäre somit nicht in einem irgendwie gearteten Einfluß supplementärer oder Nebenvalenzen des fünften Ringgliedes zu suchen, sondern in der Gruppe CH:CH.CH:CH, die in den fünfgliederigen Ringen in einer bestimmten Lage festgehalten wird. Dadurch wird es zu einer besonderen Art des Ausgleiches ihrer Haupt- und Partial-Valenzen kommen, und dem entspricht eine spezifische spektrochemische Wirkung.

Dieser kurze Hinweis möge vorläufig genügen, da erst nach Abschluß anderer Versuchsreihen ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse am Platze sein wird.

Greifswald, Chemisches Institut.

400. Paul Horrmann und Karl Seydel: Zur Kenntnis des Pikrotins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1912.)

Vor längerer Zeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß dem Pikrotin Lacton-Eigenschaften zukommen. Es sättigt beim Behandeln mit Alkalien in wäßriger Lösung ein Mol. Alkali ab und fällt, wofern man gleich nach der Auflösung ansäuert, unverändert wieder aus. Es gelang damals aber weder die freie Oxysäure, noch eines ihrer Deri-

¹⁾ Horrmann, B. 43, 1904 [1910].