

158. Hans Stobbe und Fritz Dünnhaupt¹⁾: *cyclo-Pentadien und sein Dimeres.*

(Eingegangen am 19. Mai 1919.)

Durch Refraktionsmessungen ist vor einigen Jahren²⁾ ermittelt worden, daß das *cyclo-Pentadien* schon bei 20° in 30 Tagen bis zu etwa 100% zu *Di-cyclo-pentadien* polymerisiert wird. Die anstehende Atmosphäre, Luft oder Kohlensäure, bewirkte keinen wesentlichen Unterschied in dem allmählichen Steigen der Brechnungsexponenten, so daß auf den gleichen Verlauf der spontanen Reaktion geschlossen werden durfte. Sie setzte in beiden Fällen gleich zu Anfang mit großer Geschwindigkeit ein, um sich dann in den späteren Stadien, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, zu verlangsamen.

Da nun aber nach C. Engler und W. Frankenstein³⁾ das monomere, sowie nach Weger⁴⁾ ganz besonders das dimere *cyclo-Pentadien* spontan mit Sauerstoff reagieren, war es angezeigt, zu prüfen, ob auch bei unserer Versuchsanordnung neben der Polymerisation eine Autoxydation in nennenswertem Betrage stattfände. Wir haben zu diesem Zwecke vier Versuche, zwei in der Dunkelheit, zwei unter Belichtung ausgeführt. Als Ausgangsmaterial diente ein nach dem früher angegebenen Verfahren hergestelltes *cyclo-Pentadien*, das den Brechnungsexponenten $n_D^{20} = 1.44153$ hatte und das nach der folgenden Analyse völlig sauerstoff-frei war.

0.1647 g Sbst.: 0.5480 g CO₂, 0.1354 g H₂O.

C₅H₆. Ber. C 90.83, H 9.17.

Gef. » 90.74, » 9.20.

Der Betrag der Sauerstoff-Aufnahme bei den folgenden Versuchen wurde aus den Analysen der jeweiligen Reaktionsprodukte ermittelt.

¹⁾ Mit Fritz Dünnhaupt habe ich 1911—1913 mehrere Untersuchungen ausgeführt, die nunmehr nach seinem Tode der Reihe nach veröffentlicht werden sollen. Gleich nach seiner Promotion (1914) wurde Dünnhaupt Assistent am Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt. Zu Beginn des Krieges trat er als Kriegsfreiwilliger in das Großherzoglich Hessische Feld-Art.-Rgt. 61 ein, wurde 1916 zum Leutnant befördert, nahm an vielen Kämpfen des Westens teil und zeichnete sich bei einer kühnen Unternehmung vor Verdun derart aus, daß ihm der Deutsche Kronprinz außer einer Ordensdekoration persönlich ein Geschenk überreichte. Am 4. Dezember 1917 wurde er bei einem Dienstritte tödlich von einer Fliegerbombe getroffen. Ich werde dem vortrefflichen Menschen und tüchtigen Fachgenossen stets ein ehrendes Andenken bewahren. Stobbe.

²⁾ Stobbe u. Reuß, A. 391, 151 [1912].

³⁾ B. 34, 2938 [1901].

⁴⁾ Z. Ang. 22, 344 [1909].

Dunkelversuche.

I. Frisch destilliertes *cyclo*-Pentadien wurde zur einen Hälfte (A) in ein Kölbchen, zur anderen Hälfte (B) in eine enge Röhre gefüllt. Beide Gefäße wurden zugeschmolzen, verdunkelt und das Kölbchen mit A in einem geeigneten Apparate geschüttelt. Die Röhre mit B stand daneben, so daß in beiden Gefäßen gleiche Temperatur herrschte. Nach vier Stunden wurden die Exponenten bestimmt.

$$A:n_C^{20} = 1.44748; \quad B:n_C^{20} = 1.44788.$$

(A) 0.2881 g Sbst.: 0.9297 g CO₂, 0.2250 g H₂O. — (B) 0.3409 g Sbst.: 1.1160 g CO₂, 0.2728 g H₂O.

C₅H₆. Ber. C 90.83, H 9.17.

(A) Gef. • 88.01, » 8.74.

(B) Gef. » 89.28, » 8.95.

Das geschüttelte *cyclo*-Pentadien A hatte demnach 3.25 % Sauerstoff aufgenommen, das nicht geschüttelte B nur 1.77 %. Die Brechungsexponenten sind wenig verschieden; der des sauerstoffreicheren Objektes ist etwas niedriger. Nach den Werten der früheren Abhandlung zu schließen, mußte Präparat A etwa 9.8 % Di-*cyclo*-pentadien enthalten haben.

II. Zwei mit frisch destilliertem *cyclo*-Pentadien gefüllte Röhren wurden in einen mit Wasser von ca. 20° beschickten Thermostaten gestellt und unter Lichtabschluß durch die eine Röhre (C) Sauerstoff, durch die andere (D) Stickstoff aus Kapillaren geleitet. Nach 4½ Stdn. war aus (C) 69.5 % der vorhandenen Menge *cyclo*-Pentadien abgedunstet, wie bei dem niedrigen Siedepunkt der Verbindung (41°) zu erwarten war. Nun wurde unter Kontrolle mit der Wage in (D) der Stickstoff so lange weiter durchgeleitet, bis derselbe Gewichtsverlust erreicht war. Diese vergleichsfähigen Produkte gelangten zur Untersuchung. Es zeigte:

$$(C)n_C^{20} = 1.48234; \quad (D)n_C^{20} = 1.48990.$$

(C) 0.1821 g Sbst.: 0.4982 g CO₂, 0.1229 g H₂O. — (D) 0.1348 g Sbst.: 0.4368 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

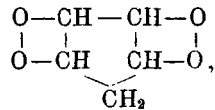
C₅H₆. Ber. C 90.83, H 9.17.

(C) Gef. » 74.61, » 7.55.

(D) » » 88.37, » 9.03.

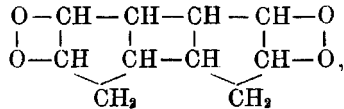
Hiernach hat C 17.84 %, D nur 2.6 % Sauerstoff aufgenommen. Die Stickstoff-Atmosphäre ist somit nicht ganz sauerstoff-frei gewesen. Von den Brechungsexponenten hat, wie bei dem vorhergehenden Versuche, der des sauerstoffreicheren Produktes den geringeren Wert. Gemäß den Konstanten der früheren Abhandlung dürften in C etwa 60 % Di-*cyclo*-pentadien gebildet worden sein.

Über die Natur des entstandenen Sauerstoff-Additionsproduktes stellen C. Engler und W. Frankenstein einige Spekulationen an auf Grund eines Versuches, bei dem 2.033 g frisch destilliertes *cyclo*-Pentadien, in einem Glaskölbchen gut verteilt, der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt waren. Sie erwarteten ein Diperoxyd $C_5H_6O_4$:

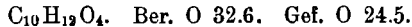


welches 1.97 g Sauerstoff verlangt hätte. Da nach einer Woche aber nur 0.5945 g Sauerstoff absorbiert waren, versuchen sie den Fehlbetrag dadurch zu erklären, daß teils die harzige Konsistenz des entstehenden Produktes, teils die leichte Bildung von *Di-cyclo*-pentadien die Mehraufnahme verhindert habe. Ferner halten sie für möglich, daß der Kohlenwasserstoff trotz zweier Doppelbindungen nur ein Mol. Sauerstoff addieren könnte.

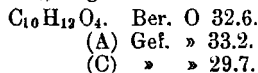
Nach den optischen Konstanten der früheren Abhandlung müßte das eine Woche alte Reaktionsprodukt der beiden Forscher ca. 90 % *Di-cyclo*-pentadien enthalten haben. Wäre der gesamte Sauerstoff nur an dieses angelagert unter Bildung eines Diperoxydes des *Di-cyclo*-pentadiens¹⁾,



so hätte man folgende Beziehung:



Für unsere beiden obigen Produkte A und C würden sich unter der gleichen Voraussetzung ergeben



Diese prozentualen Werte der beobachteten Sauerstoff-Aufnahmen stehen, in Anbetracht unserer Versuchsanordnung und der jetzt nur mehr ungefähren Gehaltsbestimmung an Dimerem, in leidlicher Übereinstimmung mit den aus $C_{10}H_{12}O_4$ berechneten. Man darf daher schließen, daß das Endprodukt der spontanen Reaktion des *cyclo*-Pentadiens bei Gegenwart von Luft nicht das Dimere selbst, sondern das *Di-cyclo*-pentadien-diperoxyd sein wird. Wenn nun auch ein

¹⁾ Unter Zugrundelegung der Formel des *Di-cyclo*-pentadiens nach Krämer und Spilker, B. 29, 552 [1896]; Sarelli, G. 29, II 380 [1896]; Eijkman, C. 1903, II 989. — Über Bedenken gegen diese Formel vergl. Wieland, A. 360, 299 [1908].

solches Peroxyd bei nicht geschüttelten Versuchsobjekten nur zu einem geringen Betrage gebildet wird und wenn sein negativer Einfluß auf den Wert der Refraktion nicht allzu groß zu sein scheint, wird man doch gut tun, diese Umstände bei späteren Messungen zu berücksichtigen und von den früheren Bestimmungen denjenigen den Vorzug zu geben, die mit *cyclo*-Pentadien in sauerstoff-freier Atmosphäre ausgeführt worden sind.

Lichtversuche.

Der Einfluß des Lichtes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ist früher so untersucht worden, daß das *cyclo*-Pentadien in Glasgefäßen dem Bogen- oder Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Die Abweichungen der Refraktionswerte der belichteten Präparate waren im Vergleich zu den Werten der parallel verdunkelten Präparate so gering, daß sie als innerhalb der Versuchsfehler betrachtet wurden, und daß höchstens die bei allen Lichtversuchen beobachtete geringe Refraktionserhöhung eine geringe Beschleunigung der Polymerisation vermuten ließ. Um hier ganz sicher zu gehen, waren diese Versuche zu wiederholen und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß *cyclo*-Pentadien nur im äußersten Ultraviolett absorbiert (s. u.), entsprechend abzuändern.

I. Frisch destilliertes *cyclo*-Pentadien wurde in eine Quarzröhre gefüllt, die, mit einem elektrisch betriebenen Rührer versehen, hinter das Quarzfenster eines mit Wasser gefüllten Thermostaten gehängt war. Das Fenster befand sich in 14 cm Entfernung von einer Quarz-quecksilberlampe mit einer räumlichen Lichtstärke von 1000 H. K. Im Thermostaten war noch eine zweite, vollständig verdunkelte, mit *cyclo*-Pentadien beschickte Röhre aufgestellt.

Nachfolgende Tabelle zeigt die gefundenen Refraktionswerte:

Mittlere Temperatur 22°							
		Belichtungsversuch			Dunkelversuch		
Dunkel- pausen	Belichtungs- zeit	$n_C^{20°}$	$n_F^{20°}$	$n_F - n_C$	$n_C^{20°}$	$n_F^{20°}$	$n_F - n_C$
	0 h	1.44153	1.45404	0.01251	1.44153	1.45404	0.01251
	2 h 45'	1.44546	1.45803	0.01257	1.44486	1.45745	0.01259
	5 h 55'	1.45039	1.46291	0.01252	1.45009	1.46261	0.01252
	7 h 40'	1.45369	1.46618	0.01249	1.45258	1.46508	0.01250
15 h	—	1.46848	—	—	1.46848	—	—
	13 h 40'	1.47272	1.48489	0.01217	1.47184	1.48401	0.01217
16 h	—	1.48079	1.49276	0.01197	1.48011	1.49208	0.01197

Analysen:

(A) Belichtetes Produkt, 45 Stdn. nach der Destillation.

0.1670 g Sbst.: 0.5387 g CO₂, 0.1397 g H₂O. — 0.2746 g Sbst.: 0.8820 g CO₂, 0.2209 g H₂O.(B)₁ Unbelichtetes Produkt, 45 Stdn. nach der Destillation.0.2248 g Sbst.: 0.7438 g CO₂, 0.1943 g H₂O.(B)₂ 6 Tage nach der Destillation.0.1268 g Sbst.: 0.4127 g CO₂, 0.1037 g H₂O.C₅H₈. Ber. C 90.83, H 9.17.

(A) Gef. » 87.98, 87.60, » 9.36, 9.00.

(B)₁ » » 90.24, » 9.67.(B)₂ » » 87.76, » 9.15.

Die Beschleunigung der Polymerisation ist demnach im Lichte nur sehr klein, jedoch diesmal außerhalb der Versuchsfehler. Da die Vorbereitungen zur Ablesung der Werte immerhin etwa 25 Minuten in Anspruch nahmen, wurde einmal das verdunkelte, das andere Mal das belichtete Präparat zuerst zur Ablesung gebracht, um die durch Zeit- und Temperaturdifferenzen bedingten Fehler (im Refraktometer 20.0°, im Thermostaten 24.0°) auszuschalten. Der Einfluß der aus den Analysen sich ergebenden Sauerstoff-Addition auf den Brechungsexponenten ist, wie vorher gezeigt wurde, sehr gering und negativ.

II. Aus den Analysen des voranstehenden Versuches könnte man folgern, daß die Oxydationsreaktion durch das Licht beschleunigt worden wäre. Daß dies jedoch nicht der Fall, und daß die Mehraufnahme von Sauerstoff im Licht nur auf das Rühren zurückzuführen ist, zeigt der zweite Versuch, bei dem der elektromagnetische Rührer fortfiel, so daß in beiden Gefäßen die gleichen Bedingungen in bezug auf den Einfluß der anstehenden Atmosphäre herrschten.

Mittlere Temperatur 20.0°

		Belichtungsversuch			Dunkelversuch		
Dunkel- pausen	Belichtungs- zeit	n_C^{20}	n_F^{20}	$n_F - n_C$	n_C^{20}	n_F^{20}	$n_F - n_C$
	0	1.44153	1.45404	0.01251	1.44153	1.45404	0.01251
	2 h	1.44385	1.45655	0.01270	1.44325	1.45593	0.01268
	5 h 20'	1.44828	1.46102	0.01274	1.44788	1.46062	0.01274
	8 h 20'	1.45198	1.46449	0.01251	1.45100	1.46350	0.01250
15 h 30'	—	1.46395	1.47622	0.01227	1.46256	1.47498	0.01242

Analysen, 24 Stdn. nach der Destillation:

(A) Belichtetes Produkt. 0.1731 g Sbst.: 0.5676 g CO₂, 0.1398 g H₂O.— (B) Unbelichtetes Produkt. 0.2697 g Sbst.: 0.8885 g CO₂, 0.2196 g H₂O.

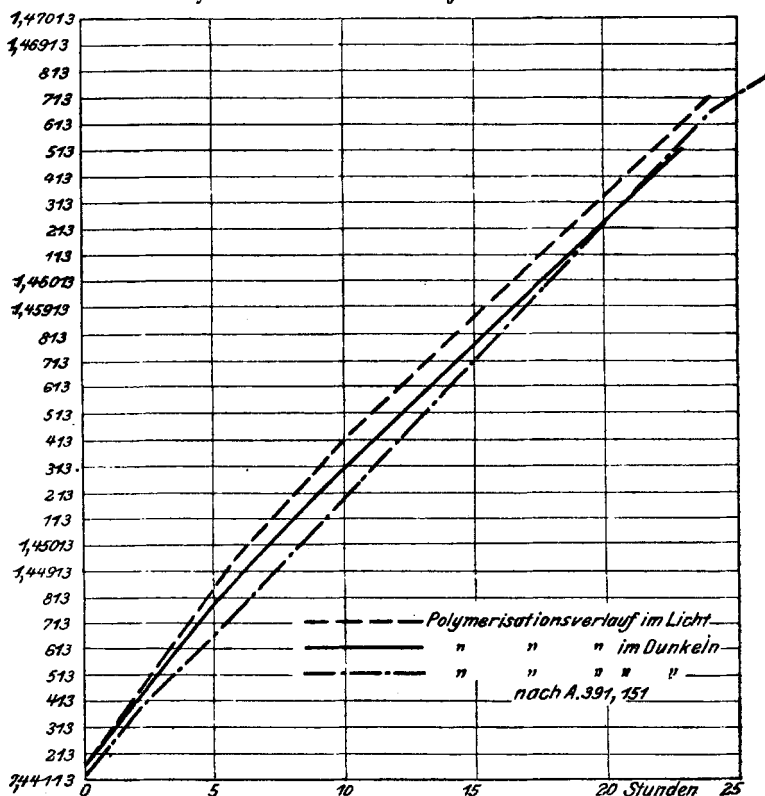
C_5H_6 . Ber. C 90.83, H 9.17.

(A) Gef. \times 89.43, \times 9.04.

(B) \times \times 89.85, \times 9.11.

Durch diese Refraktionsmessungen wird wiederum die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit im Lichte bestätigt. Wie gering sie aber selbst bei starker ultravioletter Strahlung ist, mag aus den folgenden Kurven ersehen werden, die aus den Mittelwerten der beiden Versuche konstruiert worden sind. *cyclo*-Pentadien verhält sich eben in photochemischer Beziehung ganz abweichend von Styrol und vielen anderen ungesättigten Kohlen-Wasserstoffen. Der Verlauf der Dunkelpolymerisation steht übrigens in gutem Einklang mit den früheren, A. 391, 151 [1912] mitgeteilten Beobachtungen.

Polymerisationsverlauf des *cyclo*-Pentadiens.

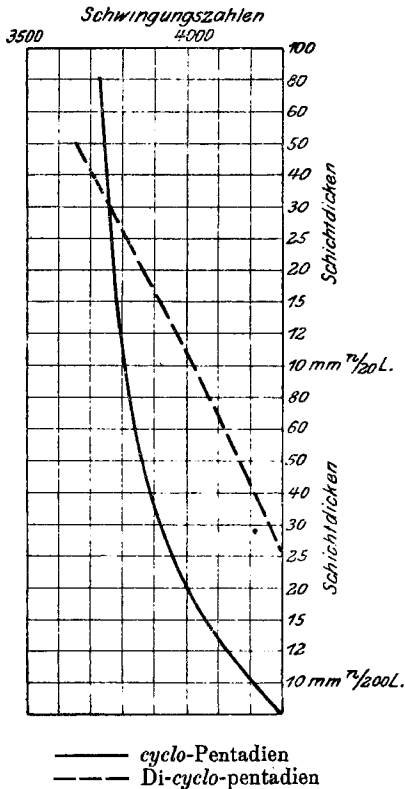


Die Dispersion zeigt in den ersten Belichtungsstunden der beiden Versuche geringe Unregelmäßigkeiten, nimmt aber später mit steigender Refraktion ständig ab. Schon K. von Auwers¹⁾ hat auf solche

¹⁾ B. 45, 3079 [1912].

Schwankungen hingewiesen und sie mit dem Reinheitsgrade der *cyclo*-Pentadien-Präparate, also vornehmlich mit dem Gehalte an Dimerem, in Beziehung gebracht. Wenn auch dieses nach unseren Erfahrungen sicher zutrifft, so ist durch die vorliegende Untersuchung dargetan, daß als weiterer störender Faktor noch das Di-*cyclo*-pentadien-diperoxyd berücksichtigt werden muß.

Da mit der Polymerisation häufig eine große Änderung der Lichtabsorption¹⁾ verbunden ist und da die Auffindung solcher Beziehungen



auch für das *cyclo*-Pentadien und sein Dimeres wünschenswert erschien, hat Hr. Fritz Reuß schon früher die Absorptionsspektren der beiden Stoffe bestimmt. Wegen ihrer großen Lichtdurchlässigkeit und wegen der Schwerlöslichkeit des Dimeren in reinem Alkohol mußten hierfür zweckmäßig n_{D20} - und n_{D200} -Lösungen eines Äther-Alkohol-Gemisches (1:1) verwandt werden. Die in der bekannten Weise ermittelten Kurven veranschaulicht die beistehende Figur. Beide Kohlenwasserstoffe absorbieren hiernach kontinuierlich und haben also kein besonders charakteristisches Spektrum. Ihre Kurven konvergieren mit steigender Konzentration und schneiden sich sogar bei einer Schicht von 30 mm n_{D20} -Lösung. Dieser letztere Umstand und die Tatsache, daß überhaupt nur ein kleiner Spektralausschnitt im äußersten

Ultraviolett der Beobachtung zugänglich ist, erschwert die Aufdeckung der Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution der fraglichen Stoffe. Man kann nur so viel sagen, daß die meist größere Durchlässigkeit des Dimeren für die Absättigung von Doppelbindungen spricht.

¹⁾ B. 44, 960 [1911]; 45, 3398 [1912]; 52, 1027 [1919].