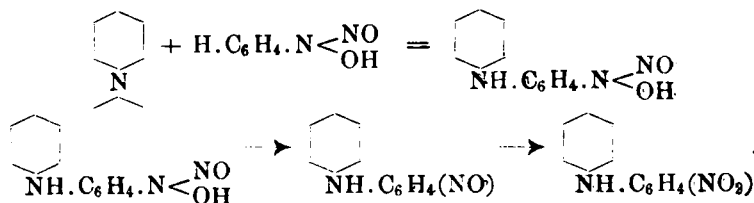


o,p-Dinitrodiphenylamin entsteht selbstverständlich auf analoge Weise wie das *p,p*-Derivat (s. oben). Die Bildung des Paranitrodiphenylamins ist höchstwahrscheinlich auf intermediär (durch spontane Denitrosirung) erzeugtes Phenylhydroxylamin zurückzuführen, welches in dem oben erörterten Sinn mit noch unverändertem Nitrosamin in Wechselwirkung tritt:



Dass sich (bei der Anwesenheit von salpetriger Säure) auch das Nitrosamin des Paranitrodiphenylamins bilden kann, ist selbstverständlich.

Nach der hier wiedergegebenen Auffassungsweise entspricht die Selbstzersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins in ein Gemenge nitrirter Diphenylamine im Princip durchaus der unter A. 1 besprochenen Bildung von Amidodiphenylaminbasen aus Phenylhydroxylamin und Anilin.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

11. Johannes Thiele: Ueber Abkömmlinge des Cyclopentadiëns.

[Vorläufige Mittheilung ans dem chem. Laboratorium der Acad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Cyclopentadiënkaliurn.

Im Cyclopentadiën lässt sich ein Wasserstoffatom sehr leicht direct durch Kalium ersetzen, wahrscheinlich in der Methylen-Gruppe, deren Wasserstoffatome, wie ich kürzlich nachwies¹⁾, durch die Nachbarschaft der beiden Aethylendoppelbindungen sehr reactionsfähig sind.

20 g Kalium werden durch Schütteln unter warmem Benzol auf das Feinste granulirt und mit etwa 300 ccm Benzol²⁾ in einen mit

¹⁾ Diese Berichte **83**, 666 [1900].

²⁾ Ersetzt man das Benzol durch Ligroïn, so findet auffallender Weise keine merkliche Einwirkung des Cyclopentadiëns statt.

kräftigem Rückflusskühler versehenem Kolben gebracht. Beim Zutropfen von 40 g mit 150 ccm Benzol verdünntem Cyclopentadien beginnt bei Zimmertemperatur¹⁾ bald eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung unter sehr starker Erhitzung, sodass man Verluste an Cyclopentadien durch gute Eiskühlung des Kolbens verhüten muss. Zum Schluss wird zur Beendigung der Reaction einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Das Cyclopentadienkalium scheidet sich in weissen bis gelblichen Flocken ab, die in Benzol völlig unlöslich sind²⁾. Nach dem Auswaschen mit Benzol oder Gasolin und gutem Absaugen im Exsiccator, mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr, bildet die Verbindung ein gelbliches Pulver, welches an der Luft sich in wenigen Augenblicken entzündet. Auf die Analyse wurde daher vorerst verzichtet. Cyclopentadienkalium ist sehr reactionsfähig, von Wasser wird es augenblicklich zersetzt, ebenso reagirt es leicht mit Halogenverbindungen. Näher untersucht wurde zunächst die Einwirkung von Kohlendioxyd.

Käufliches Inden lässt sich unter den gleichen Bedingungen nicht in eine Kaliumverbindung überführen.

Es sollen noch andere Kohlenwasserstoffe mit der Atomgruppierung $C:C.C.C:C$ auf ihr Verhalten gegen Kalium untersucht werden.

Bis-Cyclopentadiencarbonsäure, $(C_5H_5.COOH)_2$.

In die frisch dargestellte Kaliumverbindung wird, ohne sie abzufiltriren, sorgfältig getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet. Anfangs wird das Gas unter starker Erhitzung (Kühlung wünschenswerth) sehr energisch absorbirt. Zum Schluss muss die Reaction durch anhaltendes Umschütteln beendet werden. Der braungefärbte, sehr hygroskopische Niederschlag wird mit Benzol oder Gasolin gewaschen und unter Abhaltung der Luftfeuchtigkeit getrocknet.

Ausbeute theoretisch (berechnet auf das angewandte Kalium), doch ist das rohe Salz noch sehr unrein.

Aus der braunen wässrigen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Hauptmenge der dimolekularen Säure als krystallinischen bräunlichen Niederschlag (Schmp. gegen 200°), der nach einigem Stehen abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit einem leicht löslichen Sulfat gesättigt und ausgeäthert, der schmierige dunkelbraune Aetherückstand lässt mit Wasser angerührt eine weitere Menge gefärbter Säure zurück, die mit der ersten Fällung vereinigt, in ammoniakalischer Lösung längere Zeit mit öfters erneuter

¹⁾ Unter 15° tritt keine Reaction ein.

²⁾ Natrium giebt unter den gleichen Umständen keine Verbindung mit Cyclopentadien.

Thierkohle gekocht und durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausgefällt wird. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man die Säure schliesslich unter erheblichen Verlusten als weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 208–209° (Zers.). Durch Umwandlung in den Dimethylester und vorsichtige Verseifung wird sie schliesslich ganz rein vom Schmp. 210° erhalten.

0.1730 g Subst.: 0.4146 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.45, H 5.46.

Gef. » 64.36, » 5.71.

Bis-Cyclopentadiëncarbonsäure ist schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heissem Eisessig, doch scheidet sie sich nur recht langsam wieder in Tafeln oder kurzen Prismen aus. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, Essigester, Benzol.

Mehrstündiges Kochen mit Natronlauge von 25 pCt. verändert die Säure, abgesehen von starker Oxydation und Braunfärbung durch den Luftsauerstoff, nicht, auch von Natriumamalgam wird sie sehr schwer angegriffen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt starker Geruch nach niederen Fettsäuren auf. Permanganat in Soda wird sofort reducirt.

Dimethylester. 6 g Säure werden mit 50 ccm Methylalkohol und 2 ccm concentrirter Schwefelsäure 3 Stunden gekocht. Der durch Wasser gefällte Ester krystallisirt aus Ligroin in warzenförmig gruppirten, weissen Nadeln vom Schmp. 85°.

0.1757 g Subst.: 0.4350 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 0.8387 g Subst.: 28.37 g CHCl₃:0.475° Sdp.-Erhöhg. (nach Landsberger). — 0.5252 g Subst.: 29.51 g CHCl₃:0.280° Sdp.-Erhöhg.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67.74, H 6.45, M 248.

Gef. » 67.52, » 6.50, » 228, 233.

Von alkoholischem Kali wird der Ester leicht wieder verseift. Beim Erhitzen destillirt schon über 220° ein dickes, nach Benzoesäure riechendes Oel, wohl der Ester der monomolekularen Säure, aus dem sich beim Stehen allmählich Krystalle des ursprünglichen dimolekularen Esters ausscheiden.

Tetrabromid des Dimethylesters.

Der Dimethylester wird, in Chloroform gelöst, mit 2 Mol.-Gew. Brom versetzt. Im Sonnenlicht wird das Brom unter ziemlich starker Bromwasserstoffentwicklung rasch aufgenommen, ein etwaiger Ueberschuss bleibt unverändert. Der beim Verdunsten bleibende bräunliche Rückstand liefert, aus Essigester mehrmals krystallisirt, in guter Ausbeute ein weisses Krystallpulver, welches sich schon von 140° ab unter Bräunung zersetzt und daher nur unscharf von 180–185° schmilzt.

0.1628 g Sbst.: 0.1773 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.2288 g Sbst.: 0.3031 g AgBr.

C₁₄H₁₆O₄Br₄. Ber. C 29.58, H 2.82, Br 56.34.

Gef. » 29.70, » 2.87, » 56.37.

Die Analyse wäre allerdings auch mit der Annahme eines um zwei Wasserstoff ärmeren Substitutionsproductes vereinbar, doch würde man in diesem Falle nicht vier, sondern sechs Atome Brom zur Bildung verbrauchen.

Cyclopentadien giebt auch mit Schwermetallen Verbindungen, so entsteht beim Schütteln mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung ein weisser, sich schnell schwärzender Niederschlag¹⁾. Versetzt man Kupferacetat mit Ammoniak, dann mit Natronlauge und mit soviel Ammoniak, dass der entstehende Niederschlag sich eben wieder löst, so entsteht beim Schütteln mit Cyclopentadien eine helle Fällung, die rasch gelbroth wird. Mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat entsteht in alkoholischer Lösung ein schwerer Niederschlag, der sich nicht umkrystallisiren liess. Seine Analysen stimmten annähernd zur Formel C₅H₄(HgCl)₂. Auch Quecksilberacetat giebt eine Verbindung mit Cyclopentadien.

Bei dieser Untersuchung, die fortgesetzt wird, erfreute ich mich der ausgezeichneten Hülfe des Hrn. Dr. Ernst Winter.

12. Carl Bülow und Wilhelm Höpfner: Beiträge zur Kenntniss der Combinationen des Acetondicarbonsäureäthylesters mit Diazoverbindungen und Beobachtungen über die Spaltungsproducte jener Verbindungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Instituts der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 4. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In ihrer ersten Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure kamen v. Pechmann und Jenisch²⁾ zu dem Schluss, dass das Reactionsendproduct beider Substanzen als ein Disbenzol-azoacetone von der Formel: [C₆H₅.N:N.]CH₂.CO. CH₂[.N:N.C₆H₅] aufzufassen sei, weil der Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung gegeben hatte. Diese Thatsache wurde als beweiskräftiger Grund gegen die noch etwa in Betracht kommende Hydrazonformel angesehen.

Als Bestätigung dieser Folgerung konnte die Mittheilung Bamberger's³⁾ gelten, dass er aus Diazobenzol und Acetessigsäure, bezw.

¹⁾ Vergl. Krämer u. Spilker, diese Berichte 29, 554 [1896].

²⁾ Diese Berichte 24, 3255 [1891]. ³⁾ Diese Berichte 24, 3260 [1891].