
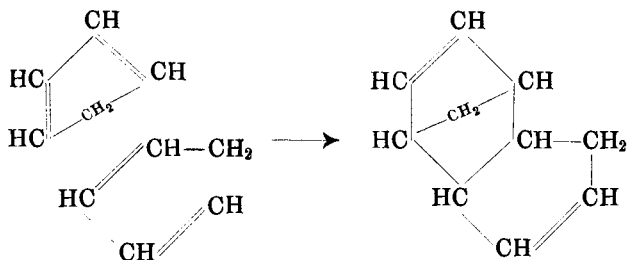


## 228. Heinrich Wieland: Untersuchungen über Dicyclopentadien. I.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der königl. Akad. der Wissensch. z. München.]

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Krämer und Spilker<sup>1)</sup> nehmen zur Erklärung für die Polymerisation des Cyclopentadiäns Zusammenlagerung zweier Moleküle unter Bildung eines tricyclischen Systems  an und stellen so die Reaction in die Reihe der bekannten analogen Vorgänge beim Styrol, den Zimmtsäuren und anderen Verbindungen. Da nun aber das System conjugirter Doppelbindungen im Cyclopentadien eine Anzahl weiterer Polymerisationsmöglichkeiten giebt, von denen nur die der Dipentenbildung aus Isopren entsprechende erwähnt werden soll:



— sie erfolgt unter partieller 1—4-Addition — nahm ich die Constitutionsermittlung des dimolekularen Kohlenwasserstoffs in Angriff. Meine Versuche, die vorerst nur den Eintritt in das neue Gebiet bedeuten, haben in der Constitutionsfrage bis jetzt keinen Fortschritt gebracht; die vorliegende Mittheilung soll lediglich zur Deponirung des gesammelten experimentellen Materials dienen und mir die Möglichkeit verschaffen, ungestört auf dem betretenen Weg weiter zu arbeiten.

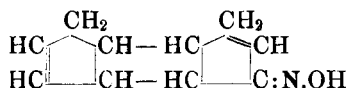
Die ersten Versuche zum Abbau des Dicyclopentadiäns wurden auf dem nächstliegenden Weg, dem der Oxydation, im Zusammenhang mit anderen Arbeiten gemeinsam mit Hrn. H. Stenzl unternommen. Dabei konnte nur das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen, das schon von Krämer und Spilker und durch Hydrirung von E. J. F. Eijkmann<sup>2)</sup> weit exacter nachgewiesen war, bestätigt werden. Im

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 558 [1896].

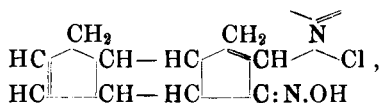
<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 989.

übrigen wurden nur braune, wenig einladende Oxydationsproducte erhalten.

Dagegen führte die Bearbeitung des Nitrosochlorids, das schon von Krämer und Spilker dargestellt worden ist, zu einer Reihe wohlcharakterisirter Umsetzungsproducte. Der erste Gedanke, das Nitrosochlorid<sup>1)</sup> unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das ungesättigte Oxim:



überzuführen, liess sich nicht ausführen; selbst nach 15-stündigem Kochen mit starkem alkoholischem Kali blieb der grösste Theil unverändert, während durch Pyridin und Chinolin schon bei mässiger Temperatur eine Herausnahme des Halogens erfolgt. Es entsteht aber nicht das erwartete ungesättigte Oxim, sondern der Dicyclopentadiënrest tritt mit den tertiären Basen zu beständigen Pyridinium- und Chinolinium-Salzen:



zusammen<sup>2)</sup>.

In diesen Combinationen war der Dicyclopentadiënrest für weitere Umsetzungen verloren, wollte man sie nicht von der Seite der Ringaufspaltungen aus vornehmen, wie sie durch die schönen Arbeiten von Zincke<sup>3)</sup> und König<sup>4)</sup> bekannt geworden sind. Diäthylanilin verändert das Nitrosochlorid ebenfalls, ohne dass sich dabei ein Aniliniumsalz bildet; jedoch wird dabei auch das Chlor nicht entfernt, sondern man erhält die monomolekulare Form des Dicyclopentadiënnitrosochlorids, während das primäre Nitrosochlorid, das besser als Bisnitrosochlorid bezeichnet wird, zur Klasse der (dimolekularen) Bisnitrosoverbindungen mit der Gruppe  $(\text{N}_2\text{O}_2)$  gehört. Das Mononitrosochlorid ist wider Erwarten in Alkalien unlöslich. Da aber bei tertiärem Charakter des mit der NO-Gruppe verbundenen Kohlenstoffatoms eine echte (gefärbte) Nitrosoverbindung entstehen müsste, und

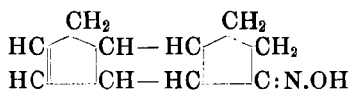
<sup>1)</sup> Ich behalte vorerst die alte Structurformel bei. Die Vertheilung von Cl und NO im Nitrosochlorid ist willkürlich angenommen.

<sup>2)</sup> Mit N sei der Pyridin- bzw. Chinolin-Kern bezeichnet.

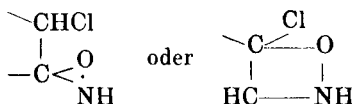
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 330, 361; 333, 296.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 105 [1904].

da der erhaltene Körper bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig unter Chlorverlust in ein alkalilösliches echtes Oxim:

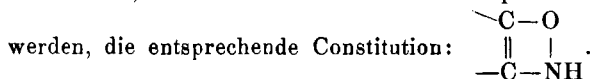


übergeht, so wird man dem monomolekularen Nitrosochlorid die Constitution eines Oximisomeren mit der Gruppe:



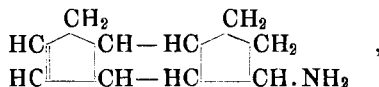
geben müssen.

Aus dieser Verbindung wird mit Leichtigkeit — schon in der Kälte durch alkoholisches Kali — Chlorwasserstoff abgespalten; der entstehende, ebenfalls alkalionlösliche Körper hat, wie wir sehen

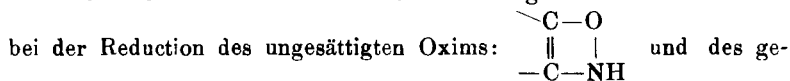


Mit Chinolin giebt das Mono-Nitrosochlorid schon bei schwachem Erwärmen das erwähnte Chinoliniumchlorid.

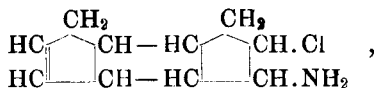
Die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig führt ausser zu dem erwähnten echten Oxim zu einer auffallend campherartig riechenden Base, dem Amino-dihydrodicyclopentadien:



deren Umsetzung mit salpetriger Säure zum Alkohol und dann weiter zum Keton führt, zu Verbindungen von terpenartigen Eigenschaften, die noch nicht näher untersucht sind. Die gleiche Base wird auch



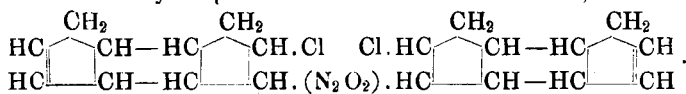
sättigten mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Der so hergestellte Zusammenhang wird noch ergänzt durch das Studium einer chlorhaltigen Base:



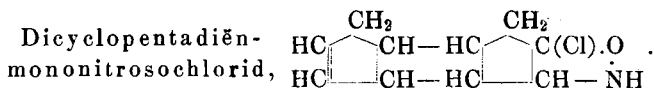
die aus dem Bisnitrosochlorid durch Zinkstaub und Salzsäure gewonnen wird. Auch sie wird durch Zinkstaub und Eisessig in Amino-dihydrodicyclopentadien übergeführt.

## Experimentelles.

## Dicyclopentadien-bisnitrosochlorid,



Die Darstellung liefert, in enger Anlehnung an die Angaben von Krämer und Spilker<sup>1)</sup>, Ausbeuten von 95 pCt. der Theorie. 20 g Dicyclopentadien und 20 g Amylnitrit werden in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol gelöst und im Kältegemisch mit 50 ccm 15-proc. alkoholischer Salzsäure tropfenweise versetzt. Grünfärbung und Krystallabscheidung. Nach 2 Stunden giebt man das doppelte Volumen Aether zu und lässt über Nacht stehen. Aus den Laugen krystallisiren noch geringe Mengen (1–2 g) aus.



10 g Bisnitrosochlorid werden mit 20 g reinem Diäthylanilin im Oelbade auf 140° erhitzt. Wenn das Thermometer im Kolben das Eintreten der Reaction anzeigt, nimmt man aus dem Bade heraus und lässt die Reaction unter Rühren bei 140° zu Ende gehen. Dies ist erreicht, wenn sich alles klar gelöst hat. Die erkaltete, braune Flüssigkeit wird nun mit dem 5-fachen Volumen absoluten Aethers versetzt, wobei sich dunkle Schmierer abscheiden. Nach 2 Stunden giesst man in einen Scheidetrichter auf die berechnete Menge verdünnter Salzsäure ab, schüttelt die Base vollständig damit aus, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab. Es bleiben 7 g öliges Rohproduct, das beim Reiben krystallinisch und nach 24-stündigem Stehen fest wird. Man digerirt mit wenig Benzol und  $\frac{1}{4}$  Gasolin in der Wärme und erhält nach dem Erkalten 3 g reine Substanz. Aus der Mutterlauge lässt sich beim langsamen Verdunsten noch mehr gewinnen. Zur Analyse wurde aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Farblose, harte Tafeln vom Schmp. 160° unter Bräunung und beginnender Zersetzung.

0.1646 g Sbst.: 0.3670 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O. — 0.146 g Sbst.: 9.6 ccm N (16°, 731 mm). — 0.1294 g Sbst.: 0.963 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Ber. C 60.76, H 6.08, N 7.09, Cl 18.00.

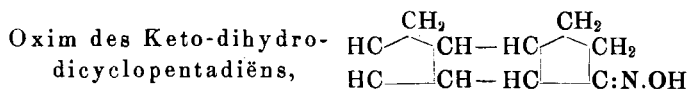
Gef. » 60.81, » 6.42, » 7.37, » 18.41.

In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in Gasolin, kaum in Wasser. Die Lösung in Chinolin erstarrt beim Erwärmen

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 559.

zu dem oben beschriebenen Chinoliniumchlorid (farblose Krystallnadeln, die sich bei  $270^{\circ}$  nach vorheriger Dunkelfärbung zersetzen).

Die Pyridinium- und Chinolinium-Salze, die nach anderer Richtung hin noch untersucht werden sollen, erhält man in glatter Reaction, wenn man das Bisnitrosochlorid mit der 6-fachen Menge der Base auf  $110^{\circ}$  erwärmt. Das Ganze erstarrt zu einem Krystallbrei, der mit Aether versetzt und abgesaugt wird. In der Lauge finden sich 10–20 pCt. Mononitrosochlorid. Das Pyridiniumchlorid schmilzt bei  $218^{\circ}$  unter Zersetzung nach vorheriger Bräunung. Mit Platinchlorid entsteht ein Doppelsalz, das aus Wasser zu orangefarbenen, sternförmig gruppirten Nadeln umkrystallisirt werden kann. Schwärzt sich bei  $205^{\circ}$ .



3 g Mono-nitrosochlorid, in 50 g Methylalkohol gelöst, werden mit einem Ueberschuss von Eisessig und Zinkstaub 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol abgedampft, mit Wasser und Aether aufgenommen, die Essigsäure aus der Aetherlösung mit Soda ausgeschüttelt und der Rückstand des Aethers mit Wasserdampf destillirt<sup>1)</sup>. Das Destillat wird ausgeäthert und giebt nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers das Oxim als Oel, das gewöhnlich bald erstarrt. Sollte es nicht fest werden, so destillirt man im Vacuum. Dabei geht zuerst der stete Begleiter des Oxims, ein wohlriechendes Oel über (bei  $120^{\circ}$  und 16 mm Druck), dessen Analyse noch keine sicheren Werthe gegeben hat; dann folgt bei  $150-160^{\circ}$  das Oxim, das in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrt und aus wenig Gasolin umkrystallisirt wird. In grossen, fächerförmigen Krystallen erhält man es beim langsamen Verdunsten aus diesem Lösungsmittel. Schmp.  $88^{\circ}$ . Ausbeute 1–1½ g.

0.1158 g Sbst.: 0.3107 g  $\text{CO}_2$ , 0.0844 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1053 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $14^{\circ}$ , 718 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.59.

Gef. » 73.18, » 8.09, » 8.65.

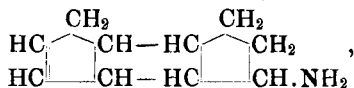
In allen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in Wasser ziemlich leicht. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Essigsäure gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (20 pCt.) wird kein Hydroxylamin abgespalten, sondern es entsteht ein angenehm nitrilartig riechendes Oel. Vielleicht erfolgt hier eine Ringaufspaltung, die der

<sup>1)</sup> Im Rückstand von der Destillation krystallisirt nach einigem Stehen eine noch nicht untersuchte halogenfreie Verbindung vom Schmp.  $148^{\circ}$  in farblosen, kugeligen Krystallen aus.

Bildung des Campholennitrils aus Campheroxim entspricht. Die Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung führt zur Base, die durch ihr Pikrat festgelegt wurde (vergl. unten).

Das

Amino-dihydrodicyclopentadiën,



entsteht neben dem Oxim bei der Reduction des Nitrosochlorids. Man isolirt die Base, indem man aus der ausgeätherten, essigsäuren Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff fällt, einengt und die alkalisch gemachte Lösung einige Male ausäthert. Der Aether wird nach dem Trocknen abgedampft, wobei durch die Flüchtigkeit der Base geringe Verluste entstehen, der ölige Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen, mit der nöthigen Menge alkoholischer Salzsäure und dann bis zur Trübung mit trockenem Aether versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Chlorhydrat in glänzenden Prismen aus. Schmp.  $198^{\circ}$  (unter Rothfärbung). Spielend in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Der Geschmack ist bitter zusammenziehend.

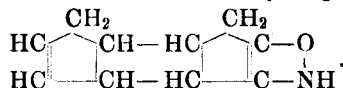
Das Pikrat fällt in gelben, verfilzten Nadeln aus auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure zur concentrirten Lösung; aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt es bei  $193^{\circ}$  unter Schwärzung.

0.1122 g Sbst.: 15.4 ccm N ( $17^{\circ}$ , 720 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_4$ . Ber. N 14.78. Gef. N 15.07.

Das Chloroplatinat ist in Wasser ziemlich löslich und wenig charakteristisch. Zur Darstellung der Base reducirt man besser das ungesättigte Oxim, das im Folgenden beschrieben wird, mit Zinkstaub und wenig Salzsäure, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, klar bleibt, stumpft mit Natriumacetat ab und verfäht, wie angegeben.

Unechtes Oxim des Keto-Dicyclopentadiëns,



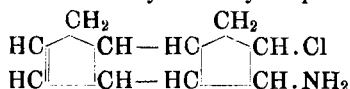
Eine Lösung des Mono-Nitrosochlorids wird mit einem kleinen Ueberschuss von alkoholischem Kali ( $1\frac{1}{4}$  Mol.) versetzt, wobei sofort Chlorkalium ausfällt. Zur Vollendung der Reaction setzt man noch einige Minuten auf's Wasserbad, engt im Vacuum auf ein Drittel ein und fällt mit Wasser die Verbindung in weissen Flocken aus. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung, die Constitution, wie erwähnt, durch Ueberführung in das Amin festgestellt. Schmp.  $205^{\circ}$  unter Schwärzung und Zersetzung.

0.1119 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 716 mm).

$C_{10}H_{11}ON$ . Ber. N 8.69. Gef. N 8.46.

Die Verbindung, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalien kein echtes Oxim sein kann, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit grosser Leichtigkeit. Sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Amino-chlor-dihydrodicyclopentadien,



5 g Bisnitrosochlorid, in 50 ccm Eisessig suspendirt, werden mit einem Ueberschuss von Zinkgranalien und alkoholischer Salzsäure, die in Portionen zugegeben werden, 2—3 Stunden gekocht, bis fast alles gelöst ist. In der dunkelbraunen Flüssigkeit werden nun die Salzsäure und der Eisessig partiell mit wässriger Natronlauge abgestumpft, wobei ein brauner, amorpher Körper ausfällt, von dem man abfiltrirt. Man schüttelt dann zur Entfernung nicht basischer, organischer Substanz mehrere Male mit Aether aus, engt die noch schwach saure Lösung ein und setzt dann mit überschüssiger Natronlauge die Base in Freiheit. Durch häufiges Ausäthern kann man sie wenigstens zum grössten Theil isoliren. Die (ölige) Base besitzt einen durchdringenden, widerwärtigen Geruch, der das Fischartige der aliphatischen Amine mit dem Modrigen mancher Cyclobasen vereinigt. Sie zeichnet sich dagegen durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze aus. Das Chlorhydrat, das in der nämlichen Weise wie das gleiche Salz der chlorfreien Base erhalten wird, krystallisirt aus Alkohol in dicken, glänzenden Tafeln, die theils zu scheinbar regelmässigen sechseitigen Prismen, theils zu Würfeln ausgebildet sind. Bei 260° beginnt es, unter Schwärzung zu schmelzen.

0.1086 g Sbst.: 0.1409 g AgCl.

$C_{10}H_{15}NCl_2$ . Ber. Cl 32.27. Gef. Cl 32.10.

Nitritlösung ruft in der Lösung des Chlorhydrats keine Aenderung hervor; erst auf Zusatz von Säure tritt Trübung ein, und man erhält einen chlorhaltigen, penetrant terpenartig riechenden, flüchtigen Körper, ohne Zweifel den entsprechenden Alkohol.

Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt nach dem Zusammenbringen der Componenten langsam in prachtvollen, gelbbraunen, zu Sternengruppirten Nadeln aus, die ohne weiteres rein sind. Schmp. 205° unter Zersetzung und Schwärzung.

0.1612 g Sbst.: 0.0407 g Pt.

$(C_{10}H_{13}NCl)_2 \cdot PtCl_6H_2$ . Ber. Pt 25.09. Gef. Pt 25.25.

Das Pikrat wird aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit wässriger Pikrinsäure ausgefällt und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem es schwerer löslich ist, als das beschriebene Pikrat, in glänzenden, grüngelben Nadeln erhalten. Es zersetzt sich nach vorhergegangener Bräunung bei 228°.

0.1601 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{16}H_{18}O_7N_4Cl$ . Ber. N 13.54. Gef. N 13.38.

## 229. Heinrich Wieland und Stephan Gambarjan: Die Oxydation des Diphenylamins.

[Mitthlg. aus dem chem. Labor. der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf organische Magnesiumverbindungen entstehen in der aliphatischen Reihe unter Uebergang des vierwerthigen Stickstoffs in dreiwertigen  $\beta, \beta$ -Dialkylhydroxylamine,  $\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} > N.OH^1$ ). Die Uebertragung der Reaction auf die aromatische Klasse gab im Stadium jener vorläufigen Mittheilung ganz andere Resultate, als erwartet wurde; das  $\beta, \beta$ -Diphenylhydroxylamin,  $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} > N.OH$ , konnte nicht erhalten werden. Dieses Resultat änderte sich auch nicht wesentlich, als wir vor etwas mehr als einem Jahr die Untersuchung gemeinschaftlich wieder aufnahmen: wir erhielten aus Brombenzolmagnesium und Stickstoffdioxyd neben intensiv gefärbten Substanzen unter völliger Reduction des Stickstoffs lediglich Diphenylamin. Auch Nitrosobenzol gab vorerst nicht das gewünschte Resultat; es wurde eine hellgelbe krystallinische Verbindung erhalten, die bei der Zerlegung durch Wasser das Nitrosobenzol wieder unverändert abspaltete; vielleicht ist dabei eine Oxoniumverbindung von der Art der Grignard'schen Aetherverbindungen entstanden:  $C_6H_5.N:O < \begin{smallmatrix} MgC_6H_5 \\ Br \end{smallmatrix}$ .

Das Interesse für das gesuchte Diphenylhydroxylamin wuchs, als vor einem Jahr A. v. Baeyer<sup>2)</sup> seine geistvolle Theorie über die Ursachen der Färbung organischer Verbindungen aufstellte und dabei dem vom Triphenylcarbinol abgeleiteten Carboniumtypus  $(C_6H_5)_3C \sim$  den entsprechenden Azoniumtypus  $(C_6H_5)_2N \sim$  an die Seite gab. Wir unterbrachen nun die in der angegebenen Richtung begonnenen Ver-

<sup>1)</sup> H. Wieland, diese Berichte 36, 2315 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 569 [1905].