

rein. Es wurde mit Hilfe eines mit erbsengroßen Stücken von fester Kohlen-säure gekühlten Dephlegmators destilliert. Das Thermometer zeigte vor der Destillation  $-35^{\circ}$  bis  $-30^{\circ}$ . Im Verlauf der ganzen Destillation blieb die Temperatur konstant  $-26^{\circ}$  ( $750^{\circ}$  mm).

Die Analyse wurde durch Eintragen einer bestimmten Menge von Formylfluorid in  $n_{\text{I}}$ -Natronlauge und Zurücktitrieren der unverbrauchten Lauge in Anwesenheit von Phenol-phthalein durchgeführt. Das Formylfluorid wurde dabei augenblicklich in Natriumfluorid und Natriumformiat umgewandelt.

0.2682 g Formylfluorid verbraucht. 10.94 ccm  $n_{\text{I}}$ -NaOH.

Äquivalent für Formylfluorid ber. 24.0, gef. 24.5.

Molekulargewichts-Bestimmung: Unter einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer wurde eine mit der abgewogenen Menge flüssigen Formylfluorids gefüllte Ampulle zerbrochen und das Gasvolumen unter etwas vermindertem Druck gemessen. 0.0258 g Formylfluorid hatten bei  $t = 23.0^{\circ}$  und  $p = 363$  mm ein Volumen von 26.0 ccm.

Mol.-Gew. Ber. 48, gef. 50.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde im zugeschmolzenen Pyknometer unter eigenem Dampfdruck bei gegebener Temperatur durchgeführt. Die Zahlen sind bereits im theoretischen Teil mitgeteilt.

Verhalten des Formylfluorids: 0.5 g Fluorid wurden mit 3 g  $\alpha$ -Naphthylamin in ein vorher mit Kohlensäure-Äther gekühltes Rohr eingeführt und nach dem Zuschmelzen des Rohres auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten 1.4 g (82 % d. Th.)  $\alpha$ -Formnaphthalid, Schmp.  $136^{\circ}$  (Liebermann, Jacobson<sup>7)</sup>:  $137^{\circ}$ ). Bei einem zweiten Versuch ließen wir, ebenfalls im Rohr, 3 g Äthylalkohol und 2 g Formylfluorid aufeinander einwirken. Das Einfüllen in das Rohr wurde bei  $-30^{\circ}$  vorgenommen; nach dem Zuschmelzen wurde 3 Stdn. bei  $15-20^{\circ}$  aufbewahrt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde über Calciumchlorid destilliert. Ausbeute 3 g Äthylacetat.

---

**74. Kurt Alder und Gerhard Stein:**  
**Zur Konstitution der Polymeren des Cyclopentadiens. Bemerkung**  
**zu der gleichnamigen Mitteilung von J. Pirsch.**

(Eingegangen am 19. Januar 1934.)

In mehreren Abhandlungen dieser „Berichte“ hat J. Pirsch<sup>1)</sup> gezeigt, daß Verbindungen bicyclischer Struktur, deren räumlicher Bau sich der Kugelform nähert, vor solchen mit flacheren Formen durch eine besonders hohe molekulare Depressionskonstante ausgezeichnet sind. Unter dem Titel „Konstitutions-Ermittlung durch Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung“ versucht Pirsch nun im Januar-Heft der „Berichte“<sup>2)</sup>, diese Gesetzmäßigkeit zu Konstitutions- und Konfigurations-Bestimmungen in der Reihe des Di- und Tri-cyclopentadiens auszuwerten.

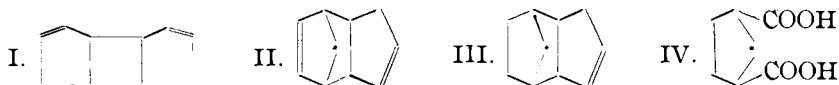
Bekanntlich standen für das Di-cyclopentadien lange Zeit die beiden Strukturen I und II zur Diskussion. Man überzeugt sich am Modell leicht, daß nicht nur II, sondern — wie Pirsch selbst erwähnt — auch I in stereo-

<sup>7)</sup> A. 211, 42 [1882].

<sup>1)</sup> B. 65, 1227, 1839 [1932], 66, 349, 815, 1694 [1933].

<sup>2)</sup> B. 67, 101 [1934].

isomeren Formen möglich ist, die sich stark der Kugelform nähern. Beide können also die Voraussetzung für hohe molare Depressionen erfüllen, und es ist nicht möglich, diese Eigenschaft zu einer Entscheidung heranzuziehen. Diese Entscheidung zugunsten von II ist vor einigen Jahren eindeutig von uns durch den Abbau des Dihydro-di-cyclopentadiens (III) zur Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (IV) gefällt worden.



Ähnlich liegen die Dinge bei der Besprechung der konfigurativen Verhältnisse der beiden Di-cyclopentadiene. Hier vergleicht Pirsch das  $\alpha$ -Di-cyclopentadien mit dem Iso-camphan und schließt aus der Gleichheit der Depressionskonstanten beider Stoffe ( $E = 44.5$ ) auf eine analoge Konfiguration. „Da wahrscheinlich bei der Hydrierung von Camphen zu Iso-camphan die Wasserstoff-Anlagerung so erfolgen dürfte, daß die gebildete Methylgruppe zur Methylenbrücke in *trans*-Stellung sich befindet“, scheint die Konfiguration des Iso-camphans gegeben, und Pirsch schließt aus der Gleichheit der molaren Depressionskonstanten auf analoge Konfiguration des  $\alpha$ -Di-cyclopentadiens. Diese Argumentation muß den Eindruck erwecken, die Konfiguration des letzteren sei noch zweifelhaft und bedürfe einer Klärung durch den Vergleich mit dem Iso-camphan. Das Gegenteil ist der Fall. Für die Annahme von Pirsch über den Verlauf der Camphen-Hydrierung liegt bisher kein hinreichender Grund vor. Dagegen haben wir für die Konfiguration des  $\alpha$ -Di-cyclopentadiens, sowie für das inzwischen von uns aufgefundenen  $\beta$ -Isomere<sup>3)</sup> einen vollständigen Konfigurations-Beweis geführt<sup>4)</sup>.

Im übrigen lassen die Werte von Pirsch erkennen, daß nur die Konstanten der beiden ungesättigten Derivate  $\alpha$ -Di-cyclopentadien ( $E = 46$ ) und Dihydro- $\alpha$ -di-cyclopentadien ( $E = 45$ ) mit der des gesättigten Iso-camphans ( $E = 44.5$ ) übereinstimmen, während die des eigentlich analogen gesättigten Tetrahydro- $\alpha$ -di-cyclopentadiens ( $E = 35$ ) bereits merklich davon abweicht. Da Pirsch andererseits in einer früheren Mitteilung die Gleichheit der molaren Depressionskonstanten von Borneol ( $E = 35.8$ ) und Iso-borneol hervorhebt, dürfte seiner Methode zur Lösung so subtiler Konfigurations-Fragen, wie sie die Endo-exo-isomerie in der Camphan-Reihe vorstellt, nur ein sehr bedingter Wert zukommen.

Die im vorangehenden angeführten Tatsachen und Überlegungen lassen erkennen, daß die Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Depression zur Entscheidung struktureller und konfigurativer Fragen in der Reihe der Polymer-homologen des Cyclopentadiens nicht ausreicht. Richtiger wäre es gewesen, wenn Pirsch aus unseren gesicherten Ergebnissen auf die Stichhaltigkeit seiner Anschauungen über die Beziehung zwischen Raum-Erfüllung und Depressionskonstante geschlossen hätte.

Da Pirsch an einer Stelle seiner Abhandlung den von uns aufgeklärten Ablauf als „Diels-Aldersche Auffassung über den Polymerisations-Ver-

<sup>3)</sup> A. 496, 224 [1932] Anmerk. I, 504, 219 [1933]. <sup>4)</sup> A. 504, 228 [1933].

lauf des Cyclopentadiens“ bezeichnet, so ist demgegenüber folgendes festzustellen: Diels und Alder haben in ihrer Arbeitsreihe das Problem der Cyclopentadien-Polymerisation niemals behandelt. Vielmehr mußte vor Beginn unserer Untersuchung über diesen Gegenstand das Konstitutions-Problem im Sinne von Bergel und Widmann<sup>5)</sup> als erledigt angesehen werden. Erst die Auffindung der Phenylazid-Reaktion veranlaßte uns<sup>6)</sup>, die Konstitutions-Frage nochmals aufzurollen.

## 75. Heinrich Rheinboldt und Werner Wisfeld: Über eine neue Bildungsweise von Rutil.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn, anorgan. Abteil.]

(Eingegangen am 25. Januar 1934.)

Bei Versuchen über die Oxydierbarkeit von Titan(IV)-chlorid-Dampf durch molekularen Sauerstoff bei höheren Temperaturen beobachteten wir die Abscheidung gut ausgebildeter Krystalle von Rutil, während eine Bildung flüssiger Oxychloride nicht festgestellt wurde. Da auf diesem Wege krystallisiertes Titandioxyd anscheinend noch nicht erhalten worden ist<sup>1)</sup>, sei das Darstellungs-Verfahren kurz beschrieben. Die Rutil-Bildung ist auch insofern interessant, als bei der von uns angewendeten Temperatur von 700° nach Versuchen von P. Hautefeuille<sup>2)</sup> bei der Einwirkung eines Gemisches von Chlorwasserstoff und trockner Luft auf ein Gemenge von Kaliumtitanat mit Kaliumchlorid Anatas erhalten wurde, während Rutil erst oberhalb 1040° entstand; zwischen 1040° und 800° bildete sich Brookit, unterhalb 800° Anatas.

Die Apparatur bestand aus einem „Mischgefäß“, einem Destillierkolben (200 ccm) mit hoch angesetztm, nur schwach geneigtem Ableitungsrohr, in den ein Zuleitungsrohr mit Schliffkappe so eingesetzt war, daß es bei Füllung des Kolbens mit 100 ccm einige cm oberhalb der Oberfläche der Flüssigkeit endete. Das Ableitungsrohr des Kolbens war mit einer aufgeschmolzenen Schliffkappe versehen, die mit einem kurzen, geraden Vorstoß verbunden war, der auf ein Porzellanrohr aufgekittet war. Auf das Ende des Porzellanrohres war ein abwärts gebogener Vorstoß aufgekittet, der in ein mit Eis gekühltes Intensiv-Verdichtungsgefäß mündete. Auf dieses folgten ein geräumiges, mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr und zwei mit techn. Alkalilauge beschickte Woulfische Flaschen. Das Porzellanrohr lag in einem elektrischen Widerstands-Ofen (Länge der Heizfläche 30 cm), die Temperatur wurde thermo-elektrisch gemessen. Das „Mischgefäß“ befand sich bis zur Höhe des Ableitungsrohres in einem Heizbade mit Paraffinöl. Der einer Bombe entnommene Sauerstoff passierte ein Überdruck-Ventil und einen Strömungsmesser und wurde durch konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Beim langsamen Hindurchtreiben eines Gemisches von Titan(IV)-chlorid-Dampf mit Sauerstoff durch die Apparatur war bei einer Ofen-Temperatur von 470° keine Veränderung zu bemerken, bei 550° trat als

<sup>5)</sup> A. 467, 76 [1928].    <sup>6)</sup> A. 485, 211 [1931].

<sup>1)</sup> vergl. R. Brauns, Chem. Mineralogie [1896], 235 ff.; C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie III, 1. Abt.; H. E. Boeke u. W. Eitel, Grundlagen d. physik.-chem. Petrographie (2. Aufl., 1923), 175 ff.; F. W. Clarke, The data of geochemistry (5. Aufl., 1924), 354.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] 4, 129 [1865]; vergl. a. A. Daubrée, Compt. rend. Acad. Sciences 29, 227 [1849]; Brookit aus  $\text{TiCl}_4$  und Wasserdampf bei Rotglut.