

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Strassburg i. E.

Zur Kenntniss der Ketene.

[Erste Abhandlung.]

Diphenylketen<sup>1)</sup>;

von *Hermann Staudinger*.

(Eingelaufen am 9. Juli 1907.)

**Theoretischer Theil.**

Berücksichtigt man nur die Elemente C, N, O, S, so besitzen folgende Körper oder Körperklassen eine Zwillingsdoppelbindung<sup>2)</sup>:

I.		II.	
$O=C=O$	Kohlendioxyd	$S=C=O$	Kohlenoxysulfid
$S=C=S$	Schwefelkohlenstoff	$>C=C=O$	Ketene
$>C=C=C<$	Allene	$-N=C=O$	Isocyansäureester
$-N=C=N-$	(Cyanamid)	$>C=C=S$	Thioketene
	Carbodiphenylimid	$-N=C=S$	Senföle
		$>C=C=N-$	Imene.

Von der ersten Reihe sind Vertreter aller Körperklassen bekannt, von der zweiten nur das Kohlenoxysulfid, die Isocyan-

<sup>1)</sup> Arbeiten über andere Ketene denke ich bald folgen zu lassen.

<sup>2)</sup> Thiele, diese Annalen **306**, 88.

säureester und Senföle, während Verbindungen der drei anderen Körperklassen früher noch nicht dargestellt worden waren. Für ihre einfachsten Repräsentanten schlage ich folgende Namen vor: für  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  Keten,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{S}$  Thioketen,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{NH}$  Imen; von diesen werden dann die der substituirten Verbindungen abgeleitet.

Wenn auch früher die Darstellung eines Ketens noch nicht geglückt war, so hatte man doch eine Anzahl Reactionen beobachtet, bei denen man die Bildung eines Ketens als Zwischenproduct annahm. Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral entsteht nach Wallach<sup>3)</sup> durch HCl-Abspaltung primär ein  $\text{CCl}_2=\text{C}=\text{O}$ , das Dichlorketen, welches mit Wasser oder Alkohol die Dichloressigsäure, resp. Dichloressigester bildet. Wedekind erhielt bei seinen Versuchen, den Säurechloriden des Typus  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHCOCl}$  mit tertiären Basen HCl zu entziehen, zwar eine quantitative Ausbeute von dem chlorwasserstoffsäuren Salz der Base, freie Ketene entstanden aber nicht; doch liessen sich ihre Polymerisationsproducte, wenn auch in geringer Menge, nachweisen<sup>4)</sup>.

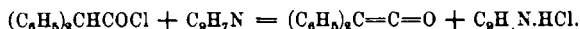
#### *Darstellung der Ketene.*

Zu freien Ketenen dürfte man bei ihrer Unbeständigkeit nach der Wedekind'schen Methode selten gelangen, sondern nur zu ihren Polymeren. In einzelnen Fällen aber, nämlich wenn die Ketene sich nicht polymerisiren, könnten sie sich auf diesem Wege darstellen lassen. So erhält man aus dem

<sup>3)</sup> Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1528; vergl. auch Wallach, diese Annalen **173**, 288, über Einwirkung von KCy auf Butyralchloral.

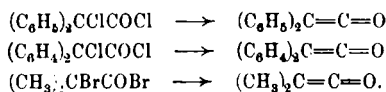
<sup>4)</sup> Wedekind, diese Annalen **323**, 246; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2070; ferner: Wedekind und Weisswange, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1631. Siehe auch J. Häussermann, Dissertation Tübingen, „Ueber Producte der Salzsäureentziehung aus Säurechloriden“.

Diphenylessigsäurechlorid durch HCl-Entziehung mit Chinolin eine Lösung, die freies Keten enthält<sup>5)</sup>:



Zur Darstellung freier Ketene benutzte ich dagegen die Reduction von  $\alpha$ -halogensubstituirten Säurehalogeniden durch Metalle in hydroxylfreien Lösungsmitteln. Von Metallen eignet sich Zink am besten, doch reagiren z. B. auch Mg und Ag. Nur in solchen Flüssigkeiten, in denen  $ZnCl_2$  leicht löslich ist, wie in Aether, Aceton, Essigester, geht die Halogenabspaltung leicht, meist unter heftiger Reaction von statten; sie verläuft daher nur langsam in Benzol, Toluol, Ligroin, in denen sich  $ZnCl_2$  nicht löst.

Bisher konnten nur solche Ketene isolirt werden, bei welchen beide Wasserstoffatome substituirt sind: so aus dem Diphenylchloroessigsäurechlorid das Diphenylketen<sup>6)</sup>, aus dem Diphenylchloroessigsäurechlorid das Diphenylketen<sup>7)</sup> und endlich aus dem Dimethylbromessigsäurebromid das Dimethylketen<sup>8)</sup>:



Weiter wurde versucht, aus dem  $CCl_3COCl$  das  $CCl_2=C=O$  zu erhalten. Hier trat jedoch nach der Halogenabspaltung, die unter heftiger Reaction erfolgte, weitergehende Zersetzung oder Polymerisation ein. So gelang es auch nicht, ein Keten von dem Typus  $RHC=CO$  zu isoliren: die Bildung des Phenylketens aus  $C_6H_5CHClCOCl$  konnte zwar noch nachgewiesen

<sup>5)</sup> Staudinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1148. Ketene bilden mit tertiären Basen zwar Verbindungen, doch sind die Diphenylketen-Basen (vergl. Abschnitt IV) in Lösung zum grossen Theil in freies Keten und Base dissociirt.

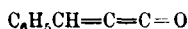
<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1735; **40**, 1145.

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3062.

<sup>8)</sup> Staudinger und Klever, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 968; **40**, 1149.

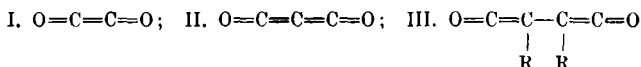
werden<sup>9)</sup>, doch verändert es sich schon bei der Darstellung sehr schnell, möglicher Weise unter dem Einflusse von  $\text{ZnCl}_2$ .

Ebenso wenig konnte ich das

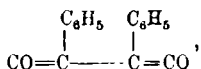


aus dem  $\alpha$ -Bromzimmensäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CBr}-\text{COCl}$ , erhalten; bei der Halogenabspaltung bilden sich sofort Polymerisationsproducte. Man könnte diesen Körper als ein Allenketen bezeichnen. Auch hier dürfte ein Vertreter dieser Körperklasse nur dann existenzfähig werden, wenn beide H-Atome des einfachsten Repräsentanten  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  z. B. durch Phenylgruppen ersetzt sind.

Die einfachsten Diketene wären folgende:



Das erste Diketen, ein doppelmolekulares Kohlenoxyd, könnte aus dem Oxalylchlorid darzustellen sein; dieses ist jedoch bisher noch nicht bekannt<sup>10)</sup>, und auch neue Versuche, es zu gewinnen<sup>11)</sup>, waren vergeblich. Das  $\beta$ -Diketen gedachte ich aus dem noch unbekanntem Dibrommalonsäurechlorid zu erhalten, mittlerweile wurde es auf anderem Wege aus Malonester von Diels und Wolf dargestellt und beschrieben<sup>12)</sup>. Das  $\gamma$ -Diketen:



wurde vergeblich aus dem Diphenylmaleinsäurechlorid zu gewinnen versucht.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für Ketene schien sich auf Grund folgender Thatsachen zu ergeben: Andere Körper mit Zwillingsdoppelbindung werden häufig durch eine Spal-

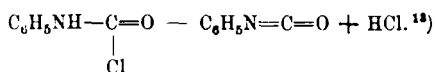
<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1739.

<sup>10)</sup> Nach der in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, Ref. 110 angegebenen Methode konnte es nicht erhalten werden.

<sup>11)</sup> Z. B. aus Oxalsäure oder Kaliumoxalat mit  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SOCl}_2$ .

<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 689.

tung ihrer Anlagerungsproducte bei höherer Temperatur erhalten; z. B.:



Zur Darstellung von Ketenen durch eine derartige Zersetzung erschienen die Säurecyanide<sup>14)</sup> am geeignetsten:

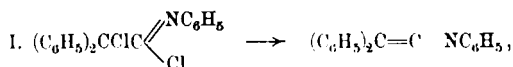


Das Diphenyllessigsäurecyanid ist jedoch nicht bekannt<sup>15)</sup>; versucht man es aus dem Säurechlorid und AgCy herzustellen, so entwickelt sich Blausäure; doch gelang es nicht, Diphenylketen zu isoliren, da es sich unter den Versuchsbedingungen weiter zersetzt.

*Vorläufige Versuche zur Darstellung von Thioketenen  
und Imenen.*

Das Diphenylthioketen aus den Diphenylketen durch Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  darzustellen, gelang nicht, während Senföle aus den Isocycansäureestern so gewonnen wurden<sup>16)</sup>. Ob die Thioketene beständiger oder unbeständiger als die Ketene sind, lässt sich im voraus nicht sagen; die Senföle neigen bedeutend weniger zur Polymerisation wie die Isocycansäureester, die Thioaldehyde, Thioketone und Dithiochinone<sup>17)</sup> dagegen mehr als die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Imene wurden auf dieselbe Weise wie die Ketene zu gewinnen versucht: durch Chlorabspaltung mittelst Zink aus  $\alpha$ -halogensubstituirten Phenylimidchloriden:



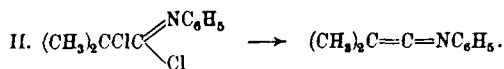
<sup>13)</sup> Hentschel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1284 und **18**, 1178.

<sup>14)</sup> Vergl. Dieckmann und Kämmerer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2977.

<sup>15)</sup> Blausäure lagert sich an Diphenylketen nicht an; vergl. Seite 58 unten.

<sup>16)</sup> Michael und Palmer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref. 72.

<sup>17)</sup> Leuckart, Journ. f. pract. Chem. **41**, 206.



In beiden Fällen trat auch Reaction ein, bei dem Diphenylchloroessigsäurephenylimidchlorid zeigte sich eine schöne violette Färbung, welche auf Zusatz von Wasser<sup>18)</sup>, Alkohol oder Anilin verschwand. Das Triphenylimin zu isoliren gelang aber nicht; denn es scheiden sich sehr schnell dunkle, harzige Substanzen ab, wahrscheinlich Polymerisationsproducte. Verbindungen mit einer C=NR-Gruppe sind auch sonst bedeutend unbeständiger, als solche mit einer C=O-Gruppe, wie ein Vergleich von Kohlendioxyd mit Phenylisocyanat und Carbodiphenylimid zeigt:

O=C=O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=C=O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=C=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
beständig, nicht polymerisierbar	beständig, aber polymerisierbar	unbeständig, poly- merisirt sich beim Aufbewahren.

Durch geeignete Substitution des am Stickstoff gebundenen Restes dürfte die Doppelbindung weniger reactionsfähig und so die Imene beständig werden<sup>19)</sup>.

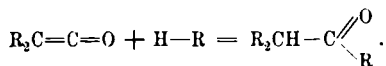
### Reactionen des Diphenylketens.

Bei der Besprechung der Reactionen des Diphenylketens werde ich die von den übrigen Ketenen und den anderen Körpern mit Zwillingsdoppelbindung nur vergleichsweise heranziehen, um die Aehnlichkeit in den Reactionen aller dieser Verbindungen zu zeigen. Dabei halte ich mich an folgende Einteilung:

<sup>18)</sup> Mit Wasser bildet sich in geringer Menge Diphenyllessigsäureanilid.

<sup>19)</sup> Ein Maass für den ungesättigten Zustand einer R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=NR<sub>3</sub>-Bindung wird ausser der Neigung zur Polymerisation auch die Geschwindigkeit sein, mit der sich der betreffende Körper an Diphenylketen anlagert. Vergl. Seite 58.

- I. Physikalische Eigenschaften.  
 II. Ueberführung von Keten in Säurederivate nach dem Schema:



- III. Anlagerung an Körper mit Doppelbindungen.  
 IV. Verbindungen mit tertiären Basen.  
 V. Sonstige Reactionen.

## I.

*Physikalische Eigenschaften.*

Zum Unterschied von den bisher bekannten Verbindungen mit einer Zwillingsdoppelbindung sind die Ketene gefärbt<sup>20)</sup>. Es hat also die Gruppe C=C=O chromophore Eigenschaften, wie z. B. die gekreuzte Doppelbindung bei den Fulvenen<sup>21)</sup>. Ihre Farbe vertieft sich mit der Häufung der conjugirten Doppelbindungen, wie z. B. bei den Fulvenen und Fluorenderivaten<sup>22)</sup> beobachtet worden ist. Das feste Diphenylketen bildet schöne goldgelbe Prismen und schmilzt bei 90° zu einer granatrothen Flüssigkeit. Das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Diphenylketen hat die Farbe von Kaliumbichromat und bildet in der Kältemischung strohgelbe Krystalle. Das Dimethylketen ist bei 0° und auch noch bei —80° eine weingelbe Flüssigkeit. Bei gewöhnlichem Drucke destillirt das Diphenylketen unter teilweiser Zersetzung; im Vacuum lässt es sich völlig unzersetzt destilliren. Beim Aufbewahren unter Luftabschluss ist es haltbar.

<sup>20)</sup> Das Kohlenstoffsuboxyd stellt nach Diels (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 689) eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar.

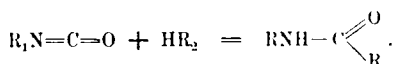
<sup>21)</sup> Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 666.

<sup>22)</sup> Thiele und Mitarbeiter, diese Annalen **347**, 249; Henle, Dissertation München 1902. Siehe auch Kaufmann, Farbe und Constitution, Ahrens'sche Sammlung Band IX.

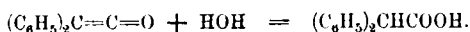
## II.

*Ueberführung von Keten in Säurederivate.*

Die hierher gehörigen Anlagerungen von Wasser, Alkoholen, Ammoniak, Aminen u. s. w. kommen für alle Körper<sup>23)</sup> mit Zwillingsdoppelbindung in Betracht, sie sind besonders charakteristisch für die Isocyansäureester, die den Ketenen in ihrem Verhalten am nächsten stehen. Die Anlagerung erfolgt fast ausschliesslich an nur eine Doppelbindung, die andere vermag dann nicht mehr zu reagiren:



Mit Wasser entstehen Säuren aus Keten; aus dem Diphenylketen die Diphenylessigsäure:



Man hat die Möglichkeit, durch Titration der so gebildeten Säuren Gehaltsbestimmungen der Ketenlösungen vorzunehmen. Ferner kann man auch die Anlagerung neutraler Körper an Ketene quantitativ verfolgen, indem man nach einer bestimmten Reaktionsdauer das noch unveränderte Keten durch Wasser in Säure überführt und diese titrirt. Derartige Versuche wurden bis jetzt nur bei ätherischen Lösungen von Diphenylketen ausgeführt; doch werde ich sie auch auf andere Ketene ausdehnen, um so einen Vergleich ihrer Reactionsfähigkeit zu gewinnen.

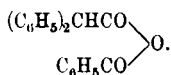
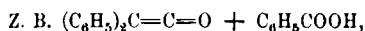
Alkohole bilden Säureester bei der Anlagerung an Ketene, primäre und secundäre Amine Säureamide. Primäre Amine reagiren bedeutend leichter als Alkohole, wie ein Vergleich der Anlagerungsgeschwindigkeit beim Diphenylketen ergab. Auch sonst kann man ganz allgemein beobachten, dass in Fällen, wo Amine, z. B. Ammoniak, noch leicht reagiren, Alkohole sich schwerer oder gar nicht anlagern.

Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich mit Ketenen unter Bildung von Säurehaloïden. HCl lagert sich aber an Diphe-

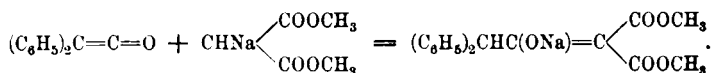
<sup>23)</sup> Die Allene sind noch zu wenig untersucht.



nylketen nicht an. In Folge der Anlagerung von organischen Säuren an die Ketene ist man im Stande, gemischte Säureanhydride herzustellen, deren Existenz bezweifelt worden ist<sup>24</sup>).



Endlich gehört noch die Anlagerung solcher Verbindungen hierher, die ein bewegliches H-Atom haben. Freier Malonester oder Acetessigester reagiren nicht mit Diphenylketen, auch nicht nach Zusatz von Katalysatoren, die beim Phenylcyanat eine Anlagerung unter Bildung von C-Carbaniliden bewirken konnten<sup>25</sup>). Natriummalonester dagegen verbindet sich mit Diphenylketen:



Neben dem normalen Anlagerungsproduct<sup>26</sup>), dem Diphenylacetylmalonester, entsteht durch weitere Anlagerung von Malonester unter Wasserabspaltung ein Ester von der Zusammensetzung 2 Mol. Malonester + 1 Mol. Ketene — 1 Mol. H<sub>2</sub>O.

### III.

#### *Anlagerung an Körper mit Doppelbindungen.*

Eine Anlagerung von Doppelbindungen ist bei den bis jetzt bekannten Körpern mit Zwillingdoppelbindung noch wenig beobachtet; hauptsächlich sind es nur Polymerisationen, Anlagerungen an die Doppelbindung im eigenen Molekül. Zum Unterschiede von dem Dimethylketen, das sich über 0° spontan in ein dimolekulares Polymerisationsproduct<sup>27</sup>) verwandelt, lässt

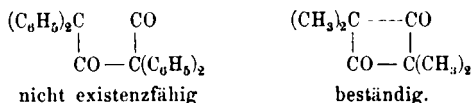
<sup>24</sup>) Rousset, Bulletin (3) **13**, 330.

<sup>25</sup>) Vergl. Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4627.

<sup>26</sup>) Ueber die Anlagerung von Natriummalonester an Phenylcyanat, vergl. Michael, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 22.

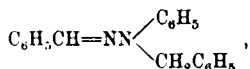
<sup>27</sup>) Aus Isobuttersäurechlorid und Triäthylamin erhielten es Wedekind und Weisswange, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1631.

sich das Diphenylketen nicht polymerisiren. Dies ist erklärlich, denn ein solcher Körper müsste die bekanntlich sehr unbeständige Verbindung von Kohlenstoff mit vier negativen Gruppen enthalten:



Auch an andere Kohlenstoffdoppelbindungen konnte das Diphenylketen bisher nicht angelagert werden. Nur beim Cyklopentadien wurde ein Additionsproduct aus einem Mol. Ketene und einem Mol. dieses Körpers erhalten. An Acetylenbindungen lagert sich das Diphenylketen nicht an. Eine Reaction mit N=N- und C N-Verbindungen wurde bei den wenigen bisher untersuchten Fällen nicht gefunden. Als eine Anlagerung an die O=O-Doppelbindung, an O-Moleküle, ist nach Engler<sup>28)</sup> die Autoxydation des Diphenylketens aufzufassen, die im letzten Abschnitte besprochen wird.

Das Verhalten gegen C=N-Bindungen wurde in folgenden Fällen untersucht: bei Schiff'schen Basen, Phenylisocyanat<sup>29)</sup>, Phenylsenfö<sup>29)</sup> und Carbodiphenylimid; ferner bei dem Hydrazon<sup>30)</sup>:



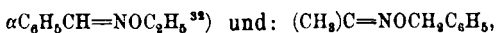
bei den Oximäthern<sup>31)</sup>:

<sup>28)</sup> Engler und Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“, Seite 48.

<sup>29)</sup> Dimethylketen reagirt mit diesen Körpern unter Bildung von Vierlingen. Siehe auch Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1631.

<sup>30)</sup> Phenylhydrazone von der Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{C}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$  reagiren mit Diphenylketen, lagern sich aber nicht an die C=N-Doppelbindung an, sondern reagiren wie secundäre Amine unter Bildung von Diphenylelessigsäureamidderivaten.

<sup>31)</sup> Freie Oxime reagiren mit der OH-Gruppe.



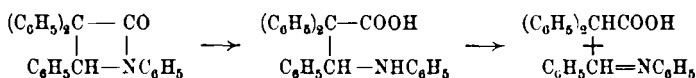
endlich bei dem Imidchlorid:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{NC}_6\text{H}_5$ .

In keinem der Fälle reagirt Diphenylketen, ausser mit den Schiff'schen Basen.

Aus Schiff'schen Basen und Diphenylketen entstehen  $\beta$ -Lactame, eine Körperklasse, von der erst einige Vertreter bekannt sind<sup>33</sup>); das aus Benzilidenanilin erhaltene wurde genauer untersucht:



Die Beständigkeit des Ringes gleicht der der  $\gamma$ -Lactame der  $\alpha$ -Pyrolidone<sup>34</sup>). Er lässt sich erst durch Natrium und Alkohol reduciren und ist gegen Oxydationsmittel beständig. Seine CO-Gruppe reagirt nicht mit Phenylhydrazin oder Phosphorpentachlorid. Die Constitution des  $\beta$ -Lactams konnte durch seine Aufspaltung in die  $\alpha\alpha\beta$ -Triphenyl- $\beta$ -anilidopropionsäure bewiesen werden. Diese Säure zerfällt leicht in Diphenylelessigsäure und Benzilidenanilin, so beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit verdünnter Säure; analog verhalten sich ihre Ester und Salze:



Eine derartige Spaltung von  $\beta$ -Anilidosäuren ist schon beobachtet, gewöhnlich zersetzen sie sich in Anilin und ungesättigte Säuren, verhalten sich also wie  $\beta$ -Oxysäuren<sup>35</sup>). Die

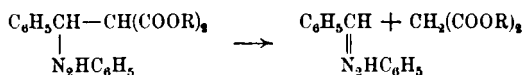
<sup>32</sup>) Von  $\beta$ -Benzaldoximäthern sind Verbindungen von Phenylisocyanat bekannt (Beckmann, diese Annalen **273**, 1), ihr Verhalten gegen Keten wurde noch nicht untersucht.

<sup>33</sup>) Friedländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2227; H. Meyer, Monatshefte f. Chem. 1900, 965.

<sup>34</sup>) Kühling und Falk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1215.

<sup>35</sup>) Z. B.  $\beta$ -Anilidopropionsäure: Bischoff und Mintz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2352;  $\beta$ -Anilidoisobuttersäure, Bischoff und Mintz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2331.

$\beta$ -Anilidobenzalmalonsäure aber ist nur in Form ihrer Salze beständig<sup>36)</sup>, beim Ansäuern zerfällt sie sofort in Malonsäure, Benzaldehyd und Anilin. Das Verhalten des Esters in der Hitze ist nicht untersucht. Der  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzalmalonester zersetzt sich beim Schmelzen, wie beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung in Malonester und Benzalphenylhydrazin<sup>36)</sup>:



Die Constitution dieser Körper ist festgestellt. Der  $\beta$ -Anilidobenzalmalonester entsteht sowohl durch Anlagerung von Anilin an Benzalmalonester<sup>37)</sup>, wie von Malonester an Benzilidenanilin<sup>38)</sup>. Der  $\alpha\alpha\beta$ -Triphenyl- $\beta$ -anilidopropionester konnte nicht durch Anlagerung von Diphenylessigester an Benzilidenanilin erhalten werden.

Untersuchungen, wie weit die Anlagerungsgeschwindigkeit der Schiff'schen Basen und anderer C=N-Verbindungen an Keten von ihrer Zusammensetzung bedingt wird, sind schon für einzelne Fälle vorgenommen und sollen noch fortgesetzt werden<sup>39)</sup>.

Analog wie sich Ketene an die C=N-Bindung anlagern können unter Bildung von  $\beta$ -Lactamen, so reagieren sie auch mit C=O-Doppelbindungen unter Bildung von  $\beta$ -Lactonen. Aber nicht bei allen Körpern mit einer Carbonylgruppe tritt Reaction ein. Aldehyde und auch die gewöhnlichen Ketone reagieren nicht. Erst wenn die C=O-Bindung durch eine benachbarte Doppelbindung aufgelockert und reactionsfähig geworden ist<sup>40)</sup>,

<sup>36)</sup> Blank, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 145; Goldstein, ebenda **28**, 1450.

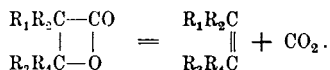
<sup>37)</sup> Blank, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 145.

<sup>38)</sup> Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 607.

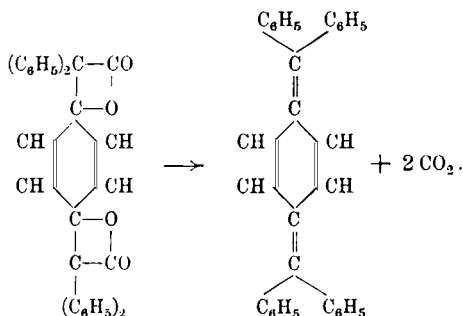
<sup>39)</sup> Vergl. von Miller und Plöchl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2020; **27**, 1281, Ueber den Zusammenhang zwischen Asymmetrie des N-Atoms und Additionsfähigkeit der C=N-Bindung.

<sup>40)</sup> Thiele, diese Annalen **306**, 87.

tritt eine Anlagerung ein; so beim Chinon und Dibenzalacetton<sup>41)</sup>. Diese  $\beta$ -Lactone sind unbeständig, wie schon früher für einige Beispiele festgestellt worden ist<sup>42)</sup> und zerfallen leicht unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  nach folgendem Schema:



In Folge einer solchen Spaltung primärer  $\beta$ -Lactone wurde aus Diphenylketen und Chinon das von Thiele auf anderem Wege dargestellte Tetraphenylparaxylylen<sup>43)</sup> erhalten:



Aus Dibenzalacetton und Diphenylketen erhielt ich einen gelbgefärbten Kohlenwasserstoff, der in Bezug auf Anordnung seiner Doppelbindungen ein Analogon der von Thiele dargestellten Fulvene<sup>44)</sup> bildet, der also gewissermassen als ein offenes Fulven zu bezeichnen ist<sup>45)</sup>:

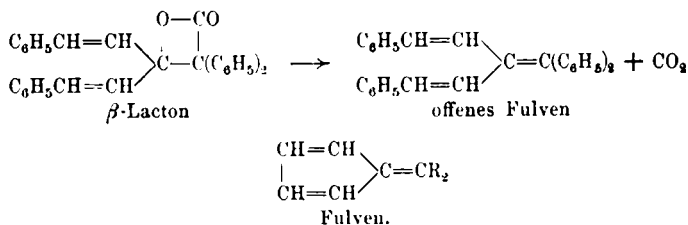
<sup>41)</sup> Vergl. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2682; Straus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3277, und die entgegengesetzte Ansicht von Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1470 und folgende Arbeiten.

<sup>42)</sup> Erlenmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 305; Einhorn, ebenda **16**, 2208.

<sup>43)</sup> Thiele und Balhorn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1463; Madelung, Inaug.-Dissert. Strassburg 1905.

<sup>44)</sup> Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 666.

<sup>45)</sup> Die experimentellen Ausführungen dieser letzten Reactionen sind nicht in diese Arbeit aufgenommen; ich gedenke dieselben erst eingehend weiter zu untersuchen, um dann die gesammten Resultate in einer besonderen Arbeit darzustellen.

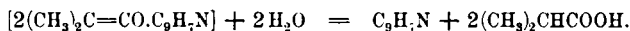


## IV.

*Verbindungen mit tertiären Basen.*

Verbindungen mit tertiären Basen wurden bei den anderen Körpern mit Zwillingsdoppelbindung nicht beobachtet; bei den Ketenen entstehen solche von der Zusammensetzung: 2 Mol. Keten + 1 Mol. tertiärer Base. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich Vertreter einer bis jetzt unbekanntenen Körpergruppe, nämlich von Körpern, bei denen der Stickstoff mit seinen fünf Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. Zur Abkürzung werden die Körper Keten-Basen genannt, also die Verbindung von zwei Mol. Diphenylketen mit einem Mol. Chinolin: Diphenylketen-Chinolin. Die Verbindungen entstehen aus den Componenten in der Kälte in ätherischen oder Petroläther-Lösungen. Nach ihren grundverschiedenen Eigenschaften kann man sie in zwei Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe, die Dimethylketen-Basen, sind meist feste, gut charakterisirte, recht beständige Körper, die keine Reactionen von freiem Keten mehr zeigen. Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren nehmen sie mehr oder weniger leicht ein Mol. Wasser auf und gehen in Säuren über, die bei energischerer Behandlung mit stärkeren Säuren weiter ein Mol. Wasser aufnehmen und in zwei Mol. Isobuttersäure und ein Mol. tertiäre Base zerfallen:



Zur zweiten Gruppe von Keten-Basen<sup>46)</sup> gehört das Di-

<sup>46)</sup> Ausserdem gehören in diese Gruppe die Diphenylketen-Basen. Vergl. Staudinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3062.

phenylketen-Chinolin. Andere Keten-Basen konnten bei Diphenylketen bis jetzt nicht isolirt werden. Diese Keten-Basen zeigen noch alle Reactionen der freien Ketene, sie reagiren wie diese mit Wasser<sup>47)</sup>, Alkohol, Aminen, Sauerstoff, Schiff'schen Basen. Das Diphenylketen-Chinolin, ein gut krystallisirter Körper vom Schmelzp. 121—122<sup>o</sup>, ist in heisser Chloroform- oder Benzollösung völlig in zwei Mol. Diphenylketen und ein Mol. Base zerfallen, in kalter Benzol- oder Nitrobenzollösung nur theilweise, zu ca. 30 pC., wie durch Molekulargewichtsbestimmungen nachgewiesen werden konnte. Aus dieser Thatsache schien es sich leicht zu erklären, dass das Keten-Chinolin die Reactionen des freien Ketens zeigt.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurden die Geschwindigkeiten verglichen, mit der sich andere Verbindungen (hauptsächlich primäre Alkohole) an reine Ketenlösungen und an gleich concentrirte, chinolinhaltige Ketenlösungen anlagern. Beruhte die Reactionsfähigkeit der Keten-Chinolinlösungen auf ihrem Gehalt an freiem Keten, so müsste die Anlagerungsgeschwindigkeit dieser Körper in beiden Lösungen gleich, oder in der chinolinhaltigen sogar kleiner sein. Thatsächlich aber reagiren die Alkohole mit den chinolinhaltigen Lösungen bedeutend schneller, als mit den reinen Ketenlösungen. Da bei der Bildung der Ester aus dem Alkohol und Keten das Chinolin nicht betheilig ist, so können schon geringe Mengen, z. B.  $\frac{1}{20}$  Mol., eine Veränderung der Reactionsgeschwindigkeit hervorrufen. *Das Chinolin ist für diese Reactionen also ein Katalysator*, wenn man an der Ostwald'schen Definition für Katalysatoren festhält und sie als Körper bezeichnet, die die Geschwindigkeit einer Reaction verändern, ohne selbst dabei verbraucht zu werden.

Da nun in chinolinhaltigen Ketenlösungen, wie für Benzol-

<sup>47)</sup> Dabei wurden Zwischenproducte durch Anlagerung von nur einem Mol. H<sub>2</sub>O, die den Säuren aus den Dimethylketen-Basen entsprechen, nicht erhalten.

und Nitrobenzollösungen nachgewiesen wurde<sup>48)</sup>, Moleküle von Keten-Chinolin vorhanden sind, so liegt es nahe, die katalytische Wirkung mit der Existenz dieser Moleküle in Zusammenhang zu bringen. Dann kann man zwei Annahmen machen:

1) Entweder es befinden sich Ketenmoleküle durch den Zerfall des Keten-Chinolins in der Lösung in einem dem status nascendi vergleichbaren Zustande, wo sie viel reaktionsfähiger sind, sich also bedeutend schneller mit Alkohol verbinden als sonst;

2) oder aber die Keten-Chinolinmoleküle reagiren, ebenso wie das Keten selbst, mit den Alkoholen, aber mit einer, von dem freien Keten verschiedenen, bedeutend grösseren Geschwindigkeit.

Wäre die erste Annahme zutreffend, so müssten nicht nur Alkohole, sondern alle Verbindungen, die sich an Keten anlagern, mit chinolinhaltigen Ketenlösungen schneller reagiren als mit reinen. Die experimentelle Prüfung ergab aber, dass Chinolin nur für Alkohole ein Katalysator ist, ebenso auch, aber schwächer, für  $\text{NH}_3$ -Verbindungen (p-Nitranilin), nicht aber für Benzilidenanilin. Dieser Befund ist nur mit der zweiten Annahme in Einklang zu bringen. Wir haben nach ihr in der Lösung zwei Körper: Keten und Keten-Chinolin, und diese reagiren mit anderen Verbindungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten.

Wenn auch Verbindungen des Diphenylketens mit anderen Basen nicht zu isoliren waren, so wurde doch durch Molekulargewichtsbestimmung in Lösung die Existenz einiger Keten-Basen nachgewiesen. Und zwar bilden Acridin und p-Toluchinaldin, deren Keten-Basen beim Dimethylketen beständig sind, nach Zusatz zu einer Lösung von Diphenylketen in Benzol und Nitrobenzol eine nachweisbare Menge Moleküle der undisso-

<sup>48)</sup> In Aether konnten keine Bestimmungen ausgeführt werden, da sich einmal ausgeschiedenes Keten-Chinolin in Aether sehr schwer löst.



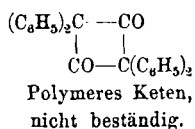
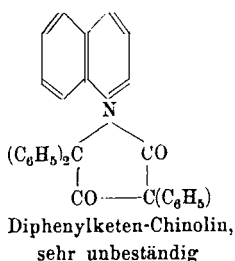
ciirten Keten-Basen, — die Hauptmenge bleibt allerdings dissociirt. Dass beim Diphenylketen gerade nur die Darstellung des Keten-*Chinolins* gelang, beruht darauf, dass bei diesem die Menge der undissociirten Moleküle in Lösung so gross ist, dass seine Löslichkeitsgrenze überschritten wird und es so zur Ausscheidung kommt. Bei dem Tribenzylamin und  $\alpha$ -Phenylchinolin, die sich mit Dimethylketen nicht verbinden, sind auch beim Diphenylketen Keten-Basen mit Sicherheit nicht mehr nachweisbar.

Ferner beeinflussen ein grosser Theil tertiärer Basen die Reaction zwischen Keten und Alkohol in ähnlicher Weise katalytisch wie Chinolin, und zwar sind die Basen, welche Verbindungen mit Ketenen bilden können, wie Acridin, p-Toluchinaldin, Pyridin, starke Katalysatoren; die Basen ( $\alpha$ -Phenylchinolin, Dimethylanilin), bei denen solche Verbindungen nicht mehr nachweisbar sind, nur sehr schwache. Dieser Zusammenhang spricht für die Annahme, dass die Keten-Basen die Ursache der katalytischen Wirkung sind; allerdings haben wir dann auch beim  $\alpha$ -Phenylchinolin und Dimethylanilin die Bildung einer geringen Menge von Molekülen der Keten-Basen anzunehmen.

Andererseits nimmt die katalytische Wirkung nicht in dem Maasse zu, wie der Dissociationsgrad der Keten-Basen abnimmt; mit anderen Worten: die katalytische Wirkung ist nicht proportional der Anzahl der Moleküle der Keten-Base in der Lösung, sondern sie wird ganz wesentlich mitbedingt von der Geschwindigkeit, mit der die Moleküle der Keten-Base reagieren. So ist es möglich, dass die Base, von der nur eine geringe Anzahl sehr zersetzlicher Moleküle des Anlagerungsproductes in Lösung beständig sind, ebenso oder sogar stärker katalytisch wirken kann, als diejenige, welche eine grössere Anzahl fester gebundener und daher langsamer reagirender Moleküle bildet. So wirkt das Keten-p-Toluchinaldin, das in Nitrobenzol zu ca. 60 pC. dissociirt ist, etwas stärker katalytisch als Keten-Chinolin, dessen Dissociationsgrad nur 30 pC. beträgt. Eine



aus. Denn diese Körper bilden sich, wenn obige Formel richtig ist, durch die Spaltung eines disubstituirten  $\beta$ -Diketons, die ja nach Dieckmann<sup>52)</sup> ganz besonders leicht verläuft. Das Diphenylketen-Chinolin besäße bei einer analogen Formulierung C-Atome, die mit vier negativen Gruppen gebunden wären. Es kann sich gerade noch bilden, zerfällt aber auch wieder sehr leicht in seine Komponenten<sup>53)</sup>. Dementsprechend ist auch das Polymere, das ganz dieselben Bindungsverhältnisse wie die Keten-Basen hat, beim Diphenylketen nicht mehr beständig, während es beim Dimethylketen bekannt ist.



Dann aber findet noch weiter die Thatsache eine Erklärung, dass Chinolin nur die Anlagerung von Alkoholen (Aminen), nicht aber von Benzilidenanilin katalytisch beschleunigt: nach obiger Formulierung kann die Keten-Base, ein  $\beta$ -Diketon, nur von Alkoholen und Aminen aufgespalten werden, dagegen kann sie mit Benzilidenanilin nicht reagiren. Letzteres verbindet sich also nur mit dem freien Keten, daher haben wir hier keine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern eher eine kleine Verminderung<sup>54)</sup>.

<sup>52)</sup> Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2670.

<sup>53)</sup> Vergl. die analogen Verhältnisse beim Triphenylmethyl nach der Auffassung von Tschitschibabin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 367.

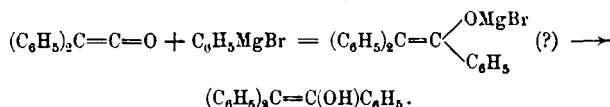
<sup>54)</sup> Danach sollte sich Sauerstoff ebenso wie Benzilidenanilin verhalten, thatsächlich reagirt er aber in chinolinhaltigen Lösungen etwas schneller als mit reinem Keten. Da aber die Endproducte bei dieser Reaction nicht bekannt sind, so lässt sich vorläufig über das Resultat nichts sagen.

Auffallend scheint die Thatsache zu sein, dass eine ungesättigte Verbindung, das reine Keten, weniger reactionsfähig ist, d. h. langsamer reagirt als seine Verbindung mit Chinolin<sup>55</sup>). Eine Parallele dafür findet sich bei den Autoxydationserscheinungen, bei denen man vielfach auch den Einfluss von Katalysatoren beobachtet hat. Diesen Einfluss hat Engler<sup>56</sup>) in vielen Fällen derart erklärt, dass er annahm, es bilde sich intermediär eine Verbindung des Katalysators mit dem freien Sauerstoff, ein Superoxyd, und dieser Körper zeigt dann auch eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit den zu oxydirenden Körpern, den Acceptoren, gegenüber, als der freie Sauerstoff, die ungesättigte Verbindung.

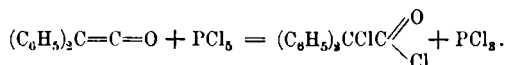
## V.

*Sonstige Reactionen.*

Organische Magnesiumverbindungen reagiren mit Kohlendioxyd, Phenylisocyanat<sup>57</sup>) unter Anlagerung an die C=O-Bindung. Analog entsteht aus dem Diphenylketen mit Phenylmagnesiumbromid der Triphenylvinylalkohol<sup>58</sup>):



Der Sauerstoff der C=O-Gruppe des Ketens konnte nicht durch Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> ersetzt werden. Bei Einwirkung von PCl<sub>5</sub> oder PBr<sub>5</sub> tritt Anlagerung von Chlor oder Brom ein:



Im Gegensatz zu den anderen Körpern mit Zwillingsdoppelbindung reagiren die Ketene mit freiem Sauerstoff,

<sup>55</sup>) Vergl. hierzu Ostwald; z. B. Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 706.

<sup>56</sup>) Engler und Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“, Seite 144.

<sup>57</sup>) Blaise, Compt. rend. **132**, 38.

<sup>58</sup>) Biltz, diese Annalen **296**, 242.

Nach Engler's Autoxydationstheorie sind dabei als primäre Producte Superoxyde anzunehmen. Beim Diphenylketen konnte die Bildung eines solchen Körpers nicht nachgewiesen werden, es entsteht ein Gemisch von Oxydationsproducten, wahrscheinlich durch Zersetzung derselben. Bei dem Dimethylketen dagegen ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Superoxydes geringer als seine Bildungsgeschwindigkeit<sup>59)</sup>, und man kann daher in diesem Falle das Superoxyd erhalten<sup>60)</sup>.

Entsprechend der Empfindlichkeit des Diphenylketens gegen Luftsauerstoff müssen alle Versuche mit demselben in Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden. *Die in folgender Arbeit beschriebenen Versuche sind sämmtlich, soweit nicht anders bemerkt, unter Kohlensäure vorgenommen.*

## Experimenteller Theil.

### I.

#### Darstellung von Diphenylketen.

##### *Bemerkungen zur Darstellung der Benzilsäure.*

Die Darstellung der Benzilsäure verläuft vortheilhafter bei niedrigerer Temperatur und Anwendung geringerer Mengen Aetzkali, als nach den bisherigen Angaben<sup>61)</sup>. In eine auf 120—125° abgekühlte Schmelze von 500 g Stangenkali und 250 ccm Wasser werden so langsam 250 g Benzil eingetragen, dass die Temperatur erst am Schlusse des Prozesses auf 130—140° steigt. Das Auftreten von starkem Benzaldehydgeruch zeigt, dass die Temperatur zu hoch ist. Die so erhaltene hellbraune, bröckelige Salzmasse wird in Wasser gelöst, das überschüssige Kali mit roher Salzsäure genau neutralisirt und so geringe Mengen harziger Sub-

<sup>59)</sup> Vergl. Engler und Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“, Seite 53.

<sup>60)</sup> Staudinger und Klever, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 968.

<sup>61)</sup> E. Fischer, Org. Präparate, 1905, Seite 36.

stanzen ausgeschieden. Nach dem Filtriren fällt sofort ziemlich reine Benzilsäure aus (Schmelzp. 145—148°), die nach dem Trocknen gleich weiter verarbeitet werden kann. Ausbeute ca. 85—92 pC. des angewandten Benzils. Nur bei schlecht geleitetem Prozess entsteht in grösserer Menge Benzoësäure, die dann durch zweimaliges Auskochen mit Ligroïn, worin sie im Gegensatz zu Benzilsäure leicht löslich ist, entfernt werden kann.

*Darstellung des Diphenylchloroessigsäurechlorids.*

Das Diphenylchloroessigsäurechlorid wird aus Benzilsäure nach der Angabe von Bickel<sup>62)</sup> gewonnen. 100 g rohe Benzilsäure werden mit 200 g PCl<sub>5</sub> gemischt. Nach der ersten heftigen Reaction, die durch Einstellen in Eiswasser gemässigt wird, erwärmt man eine Stunde auf dem Wasserbade. Das Phosphoroxychlorid und der Ueberschuss des Pentachlorides wird durch Eintragen in gestossenes Eis zerstört. Man nimmt das in der Kälte gegen Wasser beständige Chlorid in wenig niedrigsiedendem Petroläther auf. Entweder kann man das Chlorid durch Einstellen der Petrolätherlösung in Kältemischung zum Theil auskrystallisiren lassen, oder man vertreibt das Lösungsmittel nach dem Trocknen und destillirt den Rückstand im Vacuum. Siedep. 179—180° unter 14 mm Druck (Oelbad 195°). In letzterem Falle wird das Destillat aus wenig niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisirt (Schmelzp. 50°), um es von geringen Mengen Benzophenonchlorid zu befreien. Ausbeute = Menge der angewandten Benzilsäure. Es wurde versucht, das Phosphoroxychlorid aus der Reactionsmasse abzudestilliren und dann den Rückstand direct im Vacuum zu destilliren. Es ist dies aber nicht vorteilhaft, da dann dem Chlorid grössere Mengen Benzophenonchlorid<sup>63)</sup> beigemischt sind, die sich durch Des-

<sup>62)</sup> Bickel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1538.

<sup>63)</sup> Nach R. Meyer bildet sich auch aus Benzilsäure und Thionylchlorid Benzophenon, Monatsh. f. Chem. **22**, 792. Die Bildung

tillation<sup>64)</sup> nicht von ihm trennen lassen. Das Diphenylchloroessigsäurechlorid kann dann nur durch Auskrystallisiren aus Petroläther unter grossen Verlusten gewonnen werden. Das Benzophenonchlorid wurde zur Identificirung durch Kochen mit Natronlauge in Benzophenon (Schmelzp.  $46^{\circ}$  aus Petroläther) durch Phenylhydrazin in Benzophenonphenylhydrazon (Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  aus Methylalkohol) übergeführt.

*Darstellung von Lösungen des Diphenylketens.*

28 g Diphenylchloroessigsäurechlorid ( $\frac{1}{10}$  Mol. = 26,5 g) werden in 100 ccm absolutem Aether gelöst und unter Durchleiten eines schwachen  $\text{CO}_2$ -Stromes aus einem Tropftrichter in einem ca. 500 ccm fassenden Erlenmeyer zu 10 g Zinkspähnen und 10 ccm Aether laufen lassen. Durch anfänglich schwaches Erwärmen tritt die Reaction unter Aufsieden und Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Man lässt die Chloridlösung so schnell zufließen, dass der Aether immer im Sieden bleibt. Am Schluss wird dann noch  $\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Danach ist das Chlorid völlig durch das Zink reducirt. Bei ganz reinen Reagentien tritt auch beim Erwärmen oft schwer die Reaction ein, sie kann dann leicht durch Zusatz von etwas wasserhaltigem Aether oder Quecksilberchlorid eingeleitet werden. Das Zinkchlorid, das neben dem Ketten in der ätherischen Lösung enthalten ist, wird durch Zusatz von 300 ccm Petroläther (Siedep.  $30-60^{\circ}$ ) als dunkelbraune, dickflüssige Masse ausgefällt. Die Lösung wird rasch in einen mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Erlenmeyer von  $\text{ZnCl}_2$  abgegossen und unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  das Aether-Petroläthergemisch abdestillirt. Man lässt durch einen Tropftrichter nochmals 150 ccm Petroläther zulaufen, wodurch sich die letzten Reste  $\text{ZnCl}_2$  ausscheiden.

des Benzophenonchlorides aus Diphenylchloroessigsäurechlorid wurde nicht genauer untersucht.

<sup>64)</sup> Siedep. des Benzophenonchlorides  $172^{\circ}$  unter 16 mm Druck, Klages und Fonto, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1433.

Mittelst  $\text{CO}_2$  drückt man dann die Flüssigkeit durch ein Filter in ein Vorrathsgefäß, einen Messcylinder mit engem Halse, und füllt je nach Bedarf durch einen Tropftrichter auf 200 ccm, 500 ccm oder 1000 ccm auf und hat so ca.  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{2}{10}$  oder  $\frac{1}{10}$  normale Ketenlösungen zur Verfügung<sup>65</sup>). Zu den einzelnen Versuchen wird dann mittelst  $\text{CO}_2$  aus der Vorrathflasche Ketenlösung herausgedrückt, deren Menge mit hinreichender Genauigkeit zu qualitativen Versuchen an dem Messcylinder abgelesen werden kann. Um Lösungen von Keten in anderen Lösungsmitteln (Aether, Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ) herzustellen, wurde die zweite Petrolätherlösung nach dem Filtriren noch einmal abdestillirt, das betreffende Lösungsmittel durch einen Tropftrichter zulaufen lassen und dann die Lösung in die Vorrathflasche gedrückt<sup>65</sup>).

*Darstellung von reinem Diphenylketen.*

Zur Reindarstellung des Ketens wird die Petrolätherlösung in einen Claisenkolben gedrückt. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels wird der Kolben mit einer mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Brühl'schen Vorlage verbunden und das Keten im Vacuum destillirt. Siedep.  $146^\circ$  unter 12 mm Druck (Oelbad  $160^\circ$ ). Völlig zinkchloridfreies Keten destillirt fast ohne Rückstand über. Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Chlorzink destillirt nichts oder nur wenig über, da dann bei ca.  $140^\circ$  unter Aufschäumen Verharzung eintritt. Durch Einströmen von  $\text{CO}_2$  wird das flüssige Keten in schon vorher in den Brühl'schen Apparat gebrachte, abgewogene Glaskügelchen gedrückt. Die mittlere Fraction wurde zur Analyse verwandt.

0,3992 g gaben 1,2593  $\text{CO}_2$  und 0,1839  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1229 g (neues Präparat) gaben 0,3898  $\text{CO}_2$  und 0,0592  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$		
C	86,56	86,03	86,50
H	5,19	5,15	5,39

<sup>65</sup>) Die Lösungen sind bei richtigem Arbeiten völlig frei von Cl (zu beachten bei Titration von Ketenlösungen).



Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Gefrierpunktmethode unter Kohlensäureatmosphäre.

0,6062 g gaben in 14,306 g Benzol  $T_1 - T_2 = 1,107^\circ$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}O$	
Molgew.	194,0	191,4

In der Kältemischung erstarrt das Keten zu hellgelben Krystallen, bei raschem Abkühlen auf  $-80^\circ$  entstehen häufig glasige Massen, die erst allmählich krystallisiren. Aus einer concentrirten Lösung in Petroläther scheidet sich das Keten in kleinen, gelben Krystallen ab. Eingeschmolzen ist das Keten beständig. Nach einem Jahre wurde der Inhalt einer Kugel durch Wasser in Säure übergeführt und diese titrirt.

0,1767 g Keten verbrauchten 8,6 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}O$	
Molgew.	194	205

Dass beim Stehen keine Polymerisation eintritt, zeigt eine Molekulargewichtsbestimmung eines  $1\frac{1}{2}$  Jahr alten Präparats nach Beckmann's Gefrierpunktmethode unter Kohlensäureatmosphäre.

0,1952 g gaben in 9,1 g Benzol  $T_1 - T_2 = 0,503^\circ$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}O$	
Molgew.	194	213

Unter gewöhnlichem Druck destillirt das Keten nur zum geringen Teil unzersetzt. Von 4,8 g Keten gehen bei der Destillation im schwachen  $CO_2$ -Strome zwischen  $265-270^\circ$  nur 1,5 g orangefarbene Flüssigkeit über, die, wie die Ueberführung in Diphenyllessigsäureanilid zeigte, aus reinem Keten besteht. Der nicht destillirte Rückstand (3 g) ist ein dunkelbraunes Harz, das keine Ketenreactionen mehr zeigt; ein Polymeres konnte nicht daraus isolirt werden.

## II.

**Ueberführung von Diphenylketen in Diphenylessigsäurederivate.***Einwirkung von Wasser.*

Mit Wasser bildet Keten in ätherischer Lösung Diphenylessigsäure (Schmelzp. 145—146°), bei genügender Concentration unter Aufkochen. Ebenso verhält sich eine Essigester- oder Acetonlösung. Mit Keten, das in Petroläther oder Benzol gelöst ist, reagirt dagegen Wasser wegen seiner geringen Löslichkeit viel langsamer. Beim kurzen Durchschütteln der Lösungen mit Wasser ist noch unverändertes Keten nachweisbar; bei längerem ist es völlig in Diphenylessigsäureanhydrid verwandelt.

Das Diphenylessigsäureanhydrid ist sehr beständig. Beim Kochen mit Wasser oder Erhitzen der feuchten ätherischen Lösung geht es nur langsam in Säure über. Aus Alkohol kann es sogar zum Theil unverändert umkrystallisirt werden. In Benzol, Chloroform ist es leicht löslich, schwerer in kaltem Aether und Ligroin. Aus Aether krystallisirt es in Nadeln, Schmelzp. 96°. Im Vacuum ist es destillirbar, Siedep. 220° bis 225° unter 15 mm Druck.

0,1181 g gaben 0,3560 CO<sub>2</sub> und 0,0564 H<sub>2</sub>O.

0,1922 g „ 0,5795 CO<sub>2</sub> „ 0,0919 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>		
C	82,69	82,20	82,23
H	5,45	5,34	5,35

Die Bildung des Anhydrids in Petroläther oder Benzol-lösung ist auf eine Anlagerung primär gebildeter Säure an Keten zurückzuführen. Diese kann deshalb erfolgen, weil sich das Wasser nur langsam wegen seiner geringen Concentration anlagert. In ätherischen Lösungen dagegen reagirt das Wasser wegen seiner bedeutenden Löslichkeit so geschwind mit dem Keten, dass sich kein Anhydrid durch Anlagerung von Säure

an Ketene bilden kann. Natürlich entsteht bei Zugabe von nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser auch in ätherischer Lösung Anhydrid.

*Bestimmung des Gehaltes von Ketene-Lösungen.*

Zum genauen Abmessen von Ketene-Lösungen bediente ich mich des Apparates, der zur Titration mit luftempfindlichen Flüssigkeiten angegeben ist<sup>66)</sup>. In den meisten Bestimmungen wurde circa  $\frac{1}{10}$  n-ätherische Lösung verwandt, selten  $\frac{1}{10}$  n-Lösungen von Ketene in Petroläther. Auch bei Anwendung von sorgfältig getrocknetem Aether enthalten die ätherischen Lösungen neben dem Ketene 5—8 pC. Anhydrid, da wahrscheinlich beim Umgiessen der Aether Wasser aus der Luft anzieht. Um einen Anhydridgehalt von 7 pC. hervorzurufen, sind für ein Liter Lösung nur 0,063 g Wasser nöthig. In  $\frac{1}{10}$  n-Petrolätherlösung sind nur Spuren Anhydrid nachweisbar. Der Gehalt an Ketene wie an Anhydrid wurde folgendermassen bestimmt: Zu 20 ccm ätherischer Ketene-Lösung wurden 10 ccm  $H_2O$  zulaufen lassen und der Aether im  $CO_2$ -Strome abdestillirt. Um die in Wasser gelöste Kohlensäure zu vertreiben, wurde aufgekocht; dann nach Zusatz von 20 ccm Alkohol mit überschüssigem  $\frac{1}{10}$  n-NaOH heiss titirt und so die „Gesamtsäure“, die Säure aus dem Ketene und Anhydrid<sup>67)</sup> bestimmt. In einer anderen Probe wurden 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-ätherischer Anilinlösung (= 10 Mol.) mit 20 ccm Ketene-Lösung eine Stunde stehen lassen und so das Ketene in Diphenylelessigsäureanilid, das Anhydrid in eine Mischung von Anilid und Säure übergeführt. Nach Abdestilliren des Aethers und Zusatz von Alkohol wurde diese Säure, die „Restsäure“, titirt. Bei 20 ccm Ketene-Lösung wurden 0,5—0,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH verbraucht, entsprechend einem Anhydridgehalt von 5—8 pC.

<sup>66)</sup> Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, 1905, II. Band, Seite 412.

Die Gummiverbindungen werden von Aether, hauptsächlich aber von Petroläther stark angegriffen und sind oft zu erneuern.

<sup>67)</sup> Mit heisser alkoholischer Natronlauge geht das Anhydrid leicht in Säure über.

Dieser grosse Anhydridgehalt beeinträchtigt natürlich den Werth der Methode zur Messung der Anlagerungsgeschwindigkeit anderer Körper an Ketene, denn Alkohole, Amine werden sich auch mit dem Anhydrid umsetzen; ferner kann unverändertes Anhydrid bei Gegenwart von Estern nicht durch Kochen mit einem Ueberschuss von  $\frac{1}{10}$  n-NaOH zerstört werden. Zur Bestimmung von Geschwindigkeitsconstanten waren deshalb bisher bereitete Lösungen nicht brauchbar. Ferner können geringe Verunreinigungen der Substanzen, wie der Alkaligehalt des Glases<sup>68)</sup> durch Condensationswirkung von grossem Einfluss auf den Reactionsverlauf sein. Ich gedenke, die Arbeit in dieser Richtung weiter zu verfolgen.

Ein Vergleich der Reactionsgeschwindigkeit verschiedener Körper mit Ketene war dagegen möglich, wenn bei den Versuchen die gleichen Bedingungen eingehalten wurden. 20 ccm KeteneLösung liess ich mit 20 ccm Aetherlösung reagiren, die ein Mol. der zu untersuchenden Substanz (bei tertiären Basen nur  $\frac{1}{2}$  Mol.)<sup>69)</sup> enthielt. Die Substanzen wurden als  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{2}{10}$  normale Lösungen abgemessen. Nach der bestimmten Reactionsdauer wurde das unveränderte Ketene durch 10 ccm H<sub>2</sub>O (= dem 300-fachen der berechneten Menge) in Säure übergeführt, nach Abdestilliren des Aethers die Kohlensäure durch Aufkochen, oder bei Estern durch Evacuiren entfernt und die in 20 ccm Alkohol gelöste Säure titrirt. In den Tabellen ist von der Menge  $\frac{1}{10}$  n-NaOH, die für freies Ketene gebraucht wird, die zu der Neutralisation der „Restsäure“ nöthige NaOH in Abzug gebracht; ebenso ist bei der Angabe des Gehaltes der ursprünglichen KeteneLösung verfahren. Diese Zahlen sind dann der procentualen Berechnung des umgesetzten Ketens zu Grunde gelegt.

<sup>68)</sup> Vergl. Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4627.

<sup>69)</sup> Es verbinden sich zwei Mol. Ketene mit einem Mol. tertiärer Base.

*Einwirkung von organischen Säuren.*

Ausser auf die oben angegebene Weise kann Diphenyl-essigsäureanhydrid auch durch directe Anlagerung von Diphenyl-essigsäure an Keten sowohl in Aether wie in Petroläther erhalten werden. Von gemischten Anhydriden wurde bis jetzt nur das Diphenylessigbenzoësäureanhydrid durch Erhitzen von Ketenlösung mit Benzoësäure dargestellt. Es ist in Aether leicht, in Petroläther schwer löslich und krystallisirt aus einer Mischung beider Lösungsmittel in Nadeln. Schmelzp. 91,5—92°. Zur Identificirung wurde es durch Kochen mit einem Ueberschuss von  $\frac{1}{10}$  n-NaOH in alkoholischer Lösung in Säure verwandelt und diese titirt.

0,2758 g gaben 17,35 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

Berechnet für	Gefunden
$\frac{C_{21}H_{16}O_3}{2}$	
158	161

Beim Kochen des gemischten Anhydrids mit Alkohol entsteht, neben Spuren von Benzoëster, Diphenylessigester und Benzoësäure. Phenylhydrazin reagirt unter Bildung von Diphenylessigsäurephenylhydrazid und Benzoësäure. Mit ätherischer Anilinlösung bildet sich Benzoësäure und Diphenylessigsäure neben den Aniliden beider Säuren.

*Einwirkung von Salzsäure.*

Beim Einleiten von gut getrocknetem Chlorwasserstoff in eine  $\frac{2}{10}$  n-Petrolätherlösung von Keten entsteht Diphenylessigsäurechlorid<sup>70)</sup>. Es wird durch Vacuumdestillation gereinigt. Siedep. 175—176° unter 17 mm Druck. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Schmelzp. 55° nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther.

Leitet man dagegen Chlorwasserstoff, der noch geringe Mengen Wasser enthält, in die ursprüngliche noch  $ZnCl_2$  ent-

<sup>70)</sup> Klingemann, diese Annalen **275**, 84.

haltende ätherische Ketenlösung ein, so entsteht kein Chlorid, sondern Diphenylelessigsäureäthylester. Dieser lässt sich aus Petroläther umkrystallisiren. Schmelzp. 57—58,5°. <sup>71)</sup> Im Vacuum ist er destillirbar, Siedep. 178° unter 15 mm Druck.

0,1069 g gaben 0,3127 CO<sub>2</sub> und 0,0629 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	
C	79,96	79,78
H	6,70	6,58

Bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser durch Einleiten von Salzsäure, die mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet ist, wird auch in ätherischer Lösung bei Gegenwart von ZnCl<sub>2</sub> Diphenylelessigsäurechlorid erhalten. Geringe Mengen Wasser sind also zur Bildung des Esters nöthig und verursachen wohl eine Spaltung des Aethers in Alkohol <sup>72)</sup>.

#### *Einwirkung von Blausäure.*

Blausäure lagert sich an Diphenylketen nicht an. <sup>1/2</sup> n-Ketenlösung in Petroläther wurde mehrere Tage mit ätherischer Blausäurelösung stehen gelassen. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vacuum blieb als Rückstand völlig N-freies Diphenylketen zurück. Nach Zusatz von einem Tropfen Pyridin tritt bei längerem Stehen Reaction ein, doch stellt der gebildete, bei 121—122° schmelzende Körper nicht das Diphenylelessigsäurecyanid dar.

In diesem Zusammenhange führe ich noch einige Versuche über Diphenylelessigsäurecyanid <sup>73)</sup> an, die angestellt wurden,

<sup>71)</sup> Symons und Zincke, diese Annalen **171**, 129. Schmelzp. 57—58°.

<sup>72)</sup> Nach Wedekind (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2081) und Desclès (Compt. rend. **132**, 1129) bilden sich aus Säurechloriden und Aether bei Gegenwart von Metallchloriden, Ester und Chloräthan.

<sup>73)</sup> Diphenylelessigsäurechlorid reagirt mit Blausäure und Pyridin nach der Claisen'schen Methode nur langsam; ein reines Product konnte nicht isolirt werden. Vergl. Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1023.

um aus ihm das Diphenylketen darzustellen (vergl. Einleitung).

$\text{HgCy}_2$  und  $\text{AgCN}$  wirken in der Wärme bei  $100\text{--}120^\circ$  heftig auf das Diphenylelessigsäurechlorid ein; es entwickelt sich reichlich Blausäure, doch konnte die Bildung von Keten nicht nachgewiesen werden. Die Reaction geht auch in hochsiedenden Lösungsmitteln (Benzoësäureester) vor sich. 4,6 g Diphenylelessigsäurechlorid und 3 g  $\text{AgCN}$  werden in 20 ccm Benzoësäureester unter Durchleiten eines schwachen  $\text{CO}_2$ -Stromes gekocht. Die entweichende Blausäure wird in vorgelegter 30-procentiger Kalilauge im Winkler'schen Kugelrohre aufgefangen und mit  $\frac{1}{10}$  n-Silbernitratlösung titirt. Gefunden: 77,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{AgNO}_3$ , berechnet für ein Mol.  $\text{HCy} = 100$  ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{AgNO}_3$ . Diphenylketen konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Die Reaction deutet aber darauf hin, dass intermediär gebildetes Diphenylelessigsäurecyanid in Diphenylketen und Blausäure zerfällt, das Keten ist jedoch bei den Versuchsbedingungen, vielleicht infolge der Anwesenheit der Metallsalze<sup>74)</sup>, nicht beständig<sup>75)</sup>.

#### *Anlagerung von primären und secundären Basen.*

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Ketenlösung entsteht Diphenylelessigsäureamid<sup>76)</sup>. Schmelzp.  $165^\circ$  nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol. Aus Diphenylketen bildet sich mit Anilin das Anilid der Diphenylelessigsäure (Schmelzp.  $180^\circ$ )<sup>77)</sup>, mit p-Toluidin das p-Toluidid (Schmelzpunkt  $172\text{--}173^\circ$ ), mit  $\beta$ -Naphtylamin das  $\beta$ -Naphtylamid (Schmelzp.  $191\text{--}192^\circ$ ), mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid

<sup>74)</sup> Vergl. Seite 123.

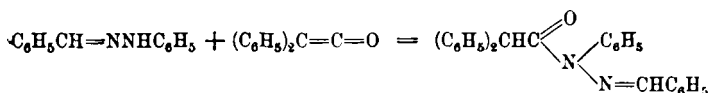
<sup>75)</sup> Ebenso bildet sich beim Erhitzen von Phenylacetylchlorid mit  $\text{AgCy}$  reichlich Blausäure.

<sup>76)</sup> Anschütz und Romig, diese Annalen **233**, 347. Schmelzpunkt  $165\text{--}166^\circ$ .

<sup>77)</sup> Klingemann, diese Annalen **275**, 84. Schmelzp.  $180^\circ$ .

(Schmelzp. 166—167°)<sup>78)</sup>. Sämmtliche Körper sind in Aether schwer löslich, sie bilden sich unter heftiger Reaction als dicke Niederschläge bei concentrirteren Ketenlösungen, aus verdünnten ( $\frac{1}{10}$ -n) Lösungen krystallisiren sie oft sehr schön aus. Zur Schmelzpunktsbestimmung sind sie aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen reagiren mit Diphenylketen wie secundäre Basen mit der NH-Gruppe<sup>79)</sup>. So bildet sich aus Benzalphenylhydrazon und Diphenylketen folgender Körper:



Man erhält ihn am besten beim zwei- bis dreitägigen Stehen einer  $\frac{1}{2}$  n-Benzollösung von Keten mit Benzalphenylhydrazon. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels kann das Anlagerungsproduct zur Trennung von unverändertem Benzalphenylhydrazon aus Eisessig, Alkohol oder Essigester umkrystallisirt werden, in denen es kalt schwerer als dieses löslich ist. Nadeln vom Schmelzp. 181—181,5°.

0,1464 g gaben 0,4445 CO<sub>2</sub> und 0,0740 H<sub>2</sub>O.

0,4587 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 20,5° und 735 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> ON <sub>2</sub>	
C	83,02	82,81
H	5,68	5,66
N	7,20	7,34

Bei längerem Kochen mit concentrirtem alkoholisch wässrigem Kali tritt Spaltung in Diphenylessigsäure und harzige Producte ein. Letztere sind wahrscheinlich Zersetzungsproducte des Benzalphenylhydrazons.

<sup>78)</sup> loc. cit. Schmelzp. 168°.

<sup>79)</sup> Diese Phenylhydrazone reagiren nicht mit der C=N-Doppelbindung. Vergl. Seite 102.





Zu 20 ccm Ketenlösung = 18,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben	Reactions- dauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = Keten	pC. des umgesetzten Ketens
<i>Anilin</i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	0,1	<b>99,5</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	0,05	<b>99,7</b>
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlösg.	60	0,1	<b>99,5</b>
<i><math>\beta</math>-Naphtylamin</i>			
1) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,0	<b>100</b>
2) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,0	<b>100</b>
<i>Aethylamin</i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	2,45	<b>86,5</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	2,45	<b>86,5</b>
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlösg	60	3,1	<b>83,0</b>
<i>Diphenylamin</i>			
1) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	18,0	<b>0,5</b>
2) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	18,0	<b>0,5</b>
Zu 20 ccm Ketenlösung = 17,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben			
<i>p-Amidoazobenzol</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,2	<b>99,0</b>
<i>p-Amidobenzophenon</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,95	<b>94,5</b>
<i>Diazoamidobenzol</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,45	<b>97,5</b>
20 ccm Keten = 18,45 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
<i>Phenylhydrazin</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,0	<b>100</b>

Ein Zusammenhang zwischen der Anlagerungsgeschwindigkeit primärer Amine an Keten und dem basischen Charakter der Amine wurde bei den Nitroanilinen gefunden. Die schwächste Base, das o-Nitroanilin, lagert sich sehr langsam, das p-Nitroanilin bedeutend schneller, das m-Derivat fast so schnell wie das Anilin an<sup>82)</sup>. Zum Vergleich führe ich die Dissociationskonstanten der Basen<sup>83)</sup> und den Zersetzungsgrad ihrer Chloride durch Wasser<sup>84)</sup> an.

	Dissociationskonstante	pC. des durch Wasser zersetzten Chlorides	
o-Nitroanilin	$0,01 \cdot 10^{-12}$	63,8	
p-Nitroanilin	$1 \cdot 10^{-12}$	13,1	
m-Nitroanilin	$4 \cdot 10^{-12}$	3,4	

Zu 20 ccm Ketenlösung = 18,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-NOH werden gegeben	Reaktions- dauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH -Keten	pC. des umgesetzten Ketens
<i>o-Nitroanilin</i>			
1) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	17,40	<b>3,9</b>
2) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	17,35	<b>4,1</b>
<i>p-Nitroanilin</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	11,90	<b>34,0</b>
<i>m-Nitroanilin</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	1,90	<b>89,5</b>

20 ccm Keten = 17,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
<i>o-Nitroanilin</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	16,50	<b>3,2</b>
<i>p-Nitroanilin</i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	11,25	<b>34,0</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolin	60	4,95	<b>71,0</b>
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Pyridin	60	4,95	<b>71,0</b>

<sup>82)</sup> Das analoge Verhalten zeigen die drei Nitroaniline gegenüber Phenylsenföf, Lellmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2719.

<sup>83)</sup> Loevenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 417.

<sup>84)</sup> Lellmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2719.

Säureamide<sup>85)</sup> lagern sich ebenfalls an Keten an, doch, wie für Acetamid und Benzamid nachgewiesen wurde, langsamer. Da die entstehenden, mit zwei Säureresten substituirten Imide sehr zersetzlich sind, so sind die Resultate ungenau. Benzanilid<sup>85)</sup> lagert sich nicht an Keten an.

#### *Anlagerung von Alkoholen.*

Die Anlagerungsgeschwindigkeit der Alkohole an Keten ist klein im Vergleich zu der primärer Basen. Unterschiede zwischen primären, secundären und tertiären treten nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten nicht klar hervor. Fügt man aber Chinolin als Katalysator zu, so tritt nach Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol. dieser Base bei primären Alkoholen in 60 Minuten ziemlich vollständige Anlagerung ein; der secundäre Isopropylalkohol und das tertiäre Trimethylcarbinol reagiren aber auch dann noch sehr unvollständig. Die Unterschiede in der Anlagerung stehen jedoch nicht in demselben Verhältniss, wie die der Esterificirungsconstanten<sup>86)</sup> der primären, secundären oder tertiären Alkohole. Ebenso zeigt Methylalkohol nicht das von den übrigen Gliedern der Reihe abweichende Verhalten, wie bei der Esterbildung. Ganz auffallend ist die für einen secundären Alkohol grosse Anlagerungsgeschwindigkeit des Benzhydrols. Das Verhalten von Triphenylcarbinol wurde wegen der Zersetzlichkeit seiner Ester nicht untersucht.

Die Bestimmungen mit Phenol sind ungenau, da Phenol selbst eine sehr schwache Säure ist und einen sehr unscharfen Farbumschlag bei Anwendung von Phenolphtalein als Indicator verursacht. Die zur Neutralisation des freien Phenols nöthige  $\frac{1}{10}$  n-NaOH ist natürlich in Abzug gebracht (für 10 ccm  $\frac{2}{10}$  n-Phenollösung = 1,1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH). Das  $\alpha$ -Benz-

<sup>85)</sup> Ueber das Verhalten von Säureamiden und Aniliden gegen Phenylisocyanat, Kühn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2880; **18**, 1476.

<sup>86)</sup> Menshutkin, diese Annalen **195**, 334 und **197**, 193; ebenso Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 622 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1572.

aldoxim und das Acetoxim lagern sich leichter als die Alkohole an Keten an.

Zu 20 ccm Ketenlösung = 17,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben	Reactions- dauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH -Keten	pC. des umgesetzten Ketens
<i>Methylalkohol</i> <sup>87)</sup>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	14,05	<b>20,5</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	14,10	<b>20,3</b>
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlösg.	60	0,4	<b>97,7</b>
<i>Aethylalkohol</i> <sup>88)</sup>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	13,95	<b>21,0</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlösg.	60	0,75	<b>96,0</b>
<i>Isobutylalkohol</i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	13,35	<b>24,5</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlösg.	60	0,5	<b>97,0</b>
<i>Allylalkohol</i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	15,4	<b>13,0</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlösg.	60	2,55	<b>85,5</b>
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlösg.	60	2,45	<b>86,0</b>
<i>Isopropylalkohol</i> <sup>89)</sup>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	14,4	<b>18,6</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	14,45	<b>18,3</b>

<sup>87)</sup> Diphenylessigsäuremethylester Schmelzp. 59—60° aus Petroläther umkrystallisirt.

<sup>88)</sup> Diphenylessigsäureäthylester Schmelzp. 58—58 $\frac{1}{2}$ .

<sup>89)</sup> Der Isopropylester, wie der Tertiärbutylester, hauptsächlich aber der Benzhydrolester sind leicht verseifbar, doch kann in der Kälte die Säure noch neben den Estern titirt werden.

Zu 20 ccm Ketenlösung = 17,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben	Reactions- dauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH -Keten	pC. des umgesetzten Ketens
<i>Isopropylalkohol</i> <sup>89)</sup>			
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	8,05	<b>54,5</b>
4) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	7,35	<b>58,5</b>
<i>Tertiärbutylcarbinol</i> <sup>89)</sup>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	15,35	<b>13,0</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	16,45	<b>7,0</b>
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	9,05	<b>49,0</b>
4) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	8,65	<b>51,0</b>
<i>Benzylalkohol</i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	15,2	<b>14,0</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	0,9	<b>95,0</b>
<i>Benzhydrol</i> <sup>89) 90)</sup>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	15,4	<b>13,0</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	15,35	<b>13,2</b>
3) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	1,3	<b>92,5</b>
4) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	2,65	<b>85,0</b>
<hr/>			
20 ccm Keten = 18,25 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
<hr/>			
<i>Benzylalkohol</i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	16,30	<b>11,0</b>

<sup>90)</sup> Der Benzhydrolester schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 104–105°.

20 ccm Keten = 18,25 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH	Reactions- dauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH -Keten	pC. des umgesetzten Ketens
<i>Benzylalkohol</i>			
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	0,95	<b>95,0</b>
20 ccm Keten = 19,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
<i>Phenol<sup>91)</sup></i>			
1) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	19,95	<b>0</b>
2) 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolinlsg.	60	15,35	<b>23,0</b>
20 ccm Keten = 17,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
<i><math>\alpha</math>-Benzaldoxim</i>			
1) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	4,4	<b>74,2</b>
2) 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	4,25	<b>74,5</b>
<i>Acetoxim</i>			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	8,25	<b>51,5</b>

### Anlagerung von Natriummalonester.

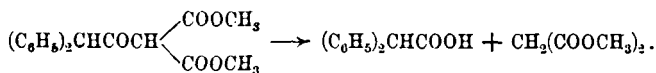
#### *Diphenylacetylmalonester.*

Zu Natriummalonsäuremethylester, der aus 6,6 g Malonester und 1,15 g gekörntem Natrium und 50 ccm Benzol dargestellt ist, werden 100 ccm einer  $\frac{1}{2}$  n-Lösung von Keten in Petroläther durch Wasserstoff gedrückt und zwei Stunden in Wasserstoffatmosphäre stehen lassen. Nach Zugabe weiterer 100 ccm Petroläther wird der Niederschlag abfiltriert und mit

<sup>91)</sup> Der Phenylester entsteht leicht beim Kochen von Ketenlösungen mit einem Mol. Phenol unter Chinolinzusatz. Aus Methylalkohol umkrystallisiert schmilzt er bei  $65\frac{1}{2}$ — $66\frac{1}{2}$ °.

Wasser und ganz verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Natriumsalze in Lösung gehen. Der dabei unlösliche Rückstand (5 g) besteht aus einem bei 114° schmelzenden Ester, der keine Eisenchloridreaction zeigt. Er hat sich aus 1 Mol. Keten und 2 Mol. Malonester unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser gebildet.

Die wässrig-alkalische Lösung enthält eine Mischung von Diphenylelessigsäure (3 g), Schmelzp. 145°, und einer noch unscharf bei 50° schmelzenden Substanz (4 g), die sich durch starke Eisenchloridreaction als Enolester kennzeichnet. Beide lassen sich nach dem Lösen in Aether durch Sodalösung trennen, die nur die Säure und Spuren Enolester aufnimmt. Die Diphenylelessigsäure ist aus dem Keten und dem Mol. Wasser entstanden, das bei der Bildung des bei 114° schmelzenden Esters abgespalten wurde. Der Enolester, der Diphenylacetylmalonester, ist das directe Anlagerungsproduct, analog zusammengesetzt dem des Natriummalonesters an Phenylcyanat. Als  $\beta$ -Ketodicarbonester<sup>92)</sup> ist er sehr zersetzlich. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Diphenylelessigsäure. Auch beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt nur die Säurespaltung des  $\beta$ -Ketonesters ein; Ketonspaltung, die zur Bildung von as. Diphenylaceton hätte führen müssen, wurde nicht beobachtet.



In ätherischer, wie in Essigsäurelösung wird der Ester durch Phenylhydrazin unter Bildung von Diphenylelessigsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 166°, gespalten. Beim Kochen des Esters mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung entsteht Diphenylelessigsäure und Ester, die Bildung eines Isoxazolons wurde nicht beobachtet.

<sup>92)</sup> Phenacetylmalonester und seine Reactionen, vergl. Metzner, diese Annalen **298**, 374.



Der freie Diphenylacetylmalonester konnte nicht analysenrein dargestellt werden, da das Rohproduct leicht noch geringe Mengen Diphenylelessigsäure enthält; es lässt sich nicht umkrystallisiren, denn löst man es selbst in niedrig siedendem Petroläther, so wird es flüssig; wahrscheinlich erleidet es unter Alkoholabspaltung weitere Condensation. Durch Waschen mit absolutem Aether erhält man Krystalle von Schmelzp. 56—57°, die aber einen 1 pC. zu hohen Kohlenstoffgehalt ergaben. Beim Erhitzen auf 100° verliert das Präparat 6,5 pC. an Gewicht und geht in den öligen Ester über (für ein Mol. CH<sub>3</sub>OH berechnen sich 10 pC.). Letzterer zeigt noch Eisenchloridreaction, giebt aber mit Phenylhydrazin kein Diphenylelessigsäurephenylhydrazid, sondern ölige Producte. Dagegen ist das Natriumsalz des Enolesters in der Kälte beständig. In Alkohol ist es leicht, in Wasser schwer löslich, auf Zusatz von 10 pC. Natronlauge fällt es ziemlich vollständig aus der wässrigen Lösung aus. — Natriumbestimmung:

0,2848 g Na-Salz gaben 0,0591 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet	Gefunden
Na	6,63	6,61

*Ester aus 1 Keten + 2 Malonester.*

Der bei 114° schmelzende Ester wird durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt. In Aether löst er sich schwer, in Essigester, Chloroform und heissem Methylalkohol dagegen leicht.

0,1186 g gaben 0,2840 CO<sub>2</sub> und 0,0551 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	
C	65,42	65,31
H	5,49	5,20

Beim Verseifen des Malonesters entsteht die Malonsäure, die in kaltem Wasser schwer löslich und in Aether unlöslich ist. Schmelzp. 213—215° unter CO<sub>2</sub>-Verlust. Beim Kochen mit Wasser verliert sie Kohlensäure und geht in die zugehörige

Essigsäure über. Diese krystallisirt aus heissem Wasser in Nadelchen. Schmelzp. 167—168°. In Aether, Alkohol, Essigester und Chloroform ist sie leicht löslich.

I. 0,1466 g gaben 0,3946 CO<sub>2</sub> und 0,079 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1648 g (neues Präp.) gaben 0,4399 CO<sub>2</sub> und 0,0814 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	72,95	73,29	72,88
H	5,45	5,56	5,45

Aequivalentgewichtsbestimmung:

0,4396 g gaben 29,3  $\frac{1}{10}$  n-Ba(OH)<sub>2</sub>.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	
148	150

Beim Kochen mit Acetylchlorid wird ein Anhydrid erhalten, das aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisirt bei 146—148° schmilzt.

0,1376 g gaben 0,3914 CO<sub>2</sub> und 0,0646 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	
C	77,67
H	5,07
	77,58
	5,25

Das Anhydrid geht beim Lösen in NaOH in eine von der ursprünglichen verschiedene Säure über, die aus Wasser umkrystallisirt, unscharf bei 155—157° schmilzt.

Titration: 0,3917 g, bei 100° getrocknet, gaben 10,60 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	
148	149

In Benzol ist sie, wie die ursprüngliche Säure, sehr schwer löslich; zum Unterschied von dieser aber krystallisirt sie aus einer mit Benzol versetzten ätherischen Lösung mit einem Mol. Krystallbenzol, das sie bei 100° verliert.

I. 0,3714 g Säure verloren bei 100° 0,0798 g.

II. 0,1123 g Säure verloren bei 100° 0,0245 g.

Berechnet für 1 Mol. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Gefunden	
	I.	II.
20,87	21,49	21,32

*Negative Versuche.*

$\frac{1}{2}$  n-Lösungen von Keten in Petroläther liess ich mit ätherischen Lösungen von einem Mol. Malonester oder einem Mol. Acetessigester und  $\frac{1}{2}$  Mol. Chinolin stehen. Es schied sich nur das im nächsten Abschnitt beschriebene Anlagerungsproduct von Keten an Chinolin aus; Schmelzpt. 121—122°. Die Ester reagierten nicht, auch nicht, wenn man statt des Chinolins Pyridin hinzusetzte. Ebenso trat beim Erhitzen von Malonester und dem Chinolinanlagerungsproduct des Ketens auf 120° keine Reaction ein.

## III.

**Anlagerung von Diphenylketen an Doppelbindungen.****a. An Kohlenstoffdoppelbindungen.***Negative Versuche.*

20 ccm einer  $\frac{1}{2}$  n-Lösung von Keten in Petroläther wurden mit Lösungen von  $1\frac{1}{2}$  Mol.: Benzalmalonester, Fumar-ester, Zimmtester, Benzalaceton, ebenso von Crotonaldehyd und Zimmtaldehyd in 20 ccm Aether eine Woche unter CO<sub>2</sub> stehen gelassen. Beim Aufarbeiten durch Zugabe von Wasser erhielt ich neben Diphenylelessigsäure die Ester und Aldehyde unverändert zurück. Ebenso lagert sich Dimethylketen an Diphenylketen nicht an. In  $\frac{1}{10}$  n-ätherischer Ketenlösung untersuchte ich ferner das Verhalten von Stilben, Bidiphenylenäthen, Benzalmalonester und Diphenylbutadien. Nach sechs Stunden stellte ich durch Titration fest, dass keine oder nur eine geringe Abnahme an Keten stattgefunden hatte. Allylkohol reagiert mit Keten wie

<sup>93)</sup> Vergl. Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2002.

ein primärer Alkohol, es tritt also auch hier keine Reaction des Ketens mit der Doppelbindung ein.

Das Verhalten der Acetylenverbindungen: Phenylacetylen, Phenylpropionsäureester, Diphenyldiacetylen wurde ebenfalls in  $\frac{1}{10}$  n-ätherischer Lösung untersucht, nach 36 Stunden hatte das Keten nicht oder nur wenig abgenommen, so dass keine oder nur geringe Reaction eingetreten war. So lagert sich auch Acetylen nicht an eine  $\frac{1}{10}$  n-ätherische Ketenlösung an, wie die Titration des unveränderten Ketens nach 36 Stunden ergab.

### Keten und Cyklopentadien.

Eine  $\frac{1}{2}$ -n-Ketenlösung lässt man mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Cyclopentadien in Petroläther zwei Tage stehen. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand zu einer weissen Krystallmasse, der Verbindung von 1 Keten und 1 Cyklopentadien. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich. Er kann aus wenig niedrig siedendem Petroläther oder aus Methylalkohol umkrystallisirt werden; Krystallwarzen, Schmelzp. 89—90°.

I. 0,1644 g (aus Methylalkohol) gaben 0,5272 CO<sub>2</sub> und 0,0910 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1408 g (aus Petroläther) gaben 0,4538 CO<sub>2</sub> und 0,0768 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{14}H_{10}O.C_5H_6$	$C_{28}H_{20}O_2.C_5H_6$	I.	II.
C	87,65	87,19	87,46	87,88
H	6,21	5,77	6,19	6,10

Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann's Gefrierpunktmethode:

8,794 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 0,2424 g T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> gaben 0,542°.

0,3274 g T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> „ 0,745°.

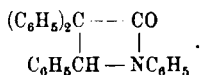
Molgew.	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{14}H_{10}O.C_5H_6$	I.	II.
260,1		260	250

Mit Phenylhydrazin in Eisessig reagirt der Körper nicht, auch nicht bei längerem Kochen. Seine Chloroformlösung

entfärbt Brom nur langsam. Beim Erhitzen zersetzt er sich unter Auftreten von starkem Cyklopentadiängeruch.

**b. Anlagerung an Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindungen.**

*Diphenylketen + Benzylidenanilin,*



Zu 18 g Benzylidenanilin in 40 ccm Aether werden 200 ccm einer  $\frac{1}{2}$  n-Ketenlösung in Petroläther zufließen gelassen. Unter Erwärmen scheidet sich sofort das Anlagerungsproduct in farblosen Nadeln aus. Nach 12 Stunden wird abfiltrirt und mit Aether und Petroläther gewaschen. Ausbeute circa 27 g. In Ligroin, Aether, Alkohol, kaltem Eisessig ist das  $\beta$ -Lactam schwer löslich, leicht dagegen in Benzol, heissem Eisessig, viel heissem Alkohol. Aus Essigsäureanhydrid krystallisirt es unverändert aus; es bildet kein Pikrat. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos; in kleinen Mengen destillirt es unzersetzt. Zur Analyse wird es erst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisirt. Schmelzp. 159—160°.

- I. 0,1358 g gaben 0,4302 CO<sub>2</sub> und 0,0704 H<sub>2</sub>O.
- II. 0,2005 g „ 0,6337 CO<sub>2</sub> „ 0,1073 H<sub>2</sub>O.
- III. 0,1820 g „ 6,3 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.
- IV. 0,4806 g „ 15,6 ccm Stickgas „ 19° „ 758 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> ON	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	86,35	86,39	86,21	—	—
H	5,64	5,80	5,99	—	—
N	3,74	—	—	3,95	3,72

**Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger:**

33,3 g CHCl<sub>3</sub>; 0,4342 g, T<sub>2</sub> — T<sub>1</sub>, gaben 0,13°.

	Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> ON	Gefunden
Molgew.	375,2	361

Mit Phenylhydrazin in Eisessig reagirt das  $\beta$ -Lactam auch bei längerem Kochen nicht. Mit Phosphorpentachlorid wurde

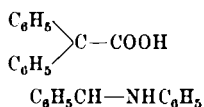
es auf 140—150° erhitzt; nachdem dieses wegsublimirt war, bestand der Rückstand aus unverändertem Ausgangsmaterial.

Mit Natriumbichromat und Eisessig lässt es sich nicht oxydiren, ebenso nicht mit Kaliumpermanganat in kaltem Aceton. Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird es völlig zerstört.

Weder mit Zink und Eisessig, noch mit Jodwasserstoff und Eisessig tritt Reduction ein. Dagegen wird es in der Hitze von einem grossen Ueberschuss Natrium in Aethylalkohol oder Amylalkohol angegriffen. Da aber dabei durch das concentrirte Natriumäthylat auch das  $\beta$ -Lactam aufgespalten werden kann, so werden keine einheitlichen Producte erhalten.

1 Mol. Brom wirkt auf eine Lösung von  $\beta$ -Lactam in Schwefelkohlenstoff oder Ameisensäure leicht ein; es bildet sich ein Gemenge von Bromiden und unverändertem Ausgangsmaterial. Ein Ueberschuss von Brom führt in Schwefelkohlenstoff zu nicht krystallisirbaren bromhaltigen Körpern, in Ameisensäure zu einem Gemisch von gut krystallisirten Bromproducten (Schmelzp. bei 160—170°), die sich aber nicht in einzelne Bestandtheile zerlegen lassen. Da hauptsächlich der an den Stickstoff gebundene  $C_6H_5$ -Kern leicht bromirt werden dürfte, so ist die Bildung von verschiedenen bromsubstituirtten Verbindungen wohl denkbar.

Gegen concentrirte Salzsäure ist das  $\beta$ -Lactam beim Kochen beständig; ebenso blieb es noch unverändert, als 1 g mit 10 ccm concentrirter Salzsäure sechs Stunden auf 150° im Rohre erhitzt wurde, bei 200° trat dagegen Spaltung ein. Es liessen sich neben harzigen Substanzen die Zerfallproducte der entstandenen  $\beta$ -Anilidosäure nachweisen: Diphenylessigsäure, Benzaldehyd durch das Phenylhydrazon, Anilin durch Chlorkalkreaction und Sulfat.

*Darstellung der  $\alpha\alpha\beta$ -Triphenyl- $\beta$ -unilidopropionsäure,*

Von verdünnter, alkoholisch-wässriger Kalilauge wird das  $\beta$ -Lactam nicht, von concentrirter nur langsam angegriffen.

Zur Aufspaltung werden 30 g  $\beta$ -Lactam mit 500 ccm Alkohol und 250 ccm 50-procentiger Kalilauge in einer Kupferretorte 48 Stunden rückflussgekocht, wobei allmählich Lösung eintritt. Nach Zusatz von 250 ccm Wasser wird der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet; das in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Kalilauge aber schwer lösliche Kaliumsalz scheidet sich dabei krystallinisch aus, es wird abfiltrirt, etwas ausgewaschen, getrocknet und zum Reinigen mit Benzol ausgekocht. Ausbeute 30 g.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Kaliumsalz in viel heissem Wasser gelöst. Zu der abgekühlten Lösung wird, auch wenn sich das Kaliumsalz wieder theilweise ausgeschieden haben sollte, verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zugefügt und so die Säure als flockiger Niederschlag ausgefällt, der rasch abfiltrirt und in Aether gelöst wird. Besser jedoch nimmt man das Kaliumsalz in Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, auf, und schüttelt diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Der mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Aether wird durch vorsichtiges Abdestilliren concentrirt und mit Petroläther versetzt, beim Stehen krystallisirt dann die Säure aus. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, ausser in Ligroin, wo sie, wie in Wasser, unlöslich ist. Durch vorsichtiges Aufnehmen in warmen Methylalkohol und Versetzen dieser Lösung mit Wasser kann sie umkrystallisirt werden. Kleine Prismen vom Schmelzp. 122—123°.

I. 0,1615 g gaben 0,4874  $\text{CO}_2$  und 0,0878  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,3312 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{23}O_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	82,40	82,31	—
H	5,89	6,08	—
N	3,57	—	3,81

Aequivalentgewicht:

0,4128 g gaben 10,55  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

	Berechnet für $C_{27}H_{23}O_2N$	Gefunden
Aeqgew.	393,2	391,3

Beim Kochen mit Wasser, ebenso beim Schmelzen, zerfällt die Säure in Diphenylelessigsäure und Benzylidenanilin, das durch Lösen in Petroläther zu isoliren ist. Bei Gegenwart von Säure (auch schon von Essigsäure) tritt der Zerfall noch leichter ein; es bilden sich Diphenylelessigsäure und die Spaltungsproducte des Benzylidenanilins: Benzaldehyd und Anilin.

#### Salze der $\beta$ -Anilidosäure.

Die meisten Salze sind in Wasser wenig oder gar nicht, in Alkohol dagegen leicht löslich; so das K-, Na-, Ca-, Ba-, Mg-, Fe-Salz; das grosse Molekül hat den Salzcharakter abgeschwächt. Das K-Salz (wie auch das Na-Salz) krystallisirt aus Wasser in langen, das ganze Gefäss erfüllenden, feinen Haaren. Durch Vermehrung der K- oder Na-Ionen wird es ganz unlöslich in Wasser. In Aether und Benzol löst es sich nicht, leicht aber in alkoholhaltigem Aether. Das Na-Salz kann daher durch Schütteln einer Lösung der Säure in gewöhnlichem alkoholhaltigen Aether mit Sodalösung hergestellt werden. Der Aether enthält fast alles Na-Salz, die Sodalösung dagegen nur Spuren. Nachdem man dem Aether einen Theil Alkohol durch Zugabe von Stangenkali entzogen hat, scheidet sich das Natriumsalz in Blättchen aus.

0,8829 g Na-Salz gaben 0,1452  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet für $C_{27}H_{23}O_2NNa$	Gefunden
Na	5,55	5,34



Beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  zersetzt sich das Salz in diphenyl-essigsäures Natrium und Benzylidenanilin, das durch Lösen in Petroläther isolirt werden kann. Ebenso verhält sich das Kaliumsalz.

Das Silbersalz ist in Wasser gar nicht, in Alkohol sehr schwer löslich; es wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des K- oder Na-Salzes mit der berechneten Menge wässriger Silbernitratlösung erhalten.

0,4626 g Ag-Salz gaben 0,1004 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{27}H_{19}O_2NAg$	
Ag	21,53	21,70

#### *$\beta$ -Anilidosäuremethylester.*

Die  $\beta$ -Anilidosäure kann natürlich nicht durch Alkohol und Salzsäure esterificirt werden. Das Kaliumsalz setzt sich beim Kochen mit  $CH_3J$  und  $C_2H_5Br$  nur spurenweise um. Lässt man dagegen das Silbersalz (10 g) mit Aether (50 ccm) und überschüssigem Jodmethyl (5 g) einige Tage stehen, so scheiden sich grosse Prismen aus, die in heissen Aether aufgenommen werden. Nach dem Concentriren der Lösung krystallisirt der Ester mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystalläther aus. Im Exsiccator giebt er diesen nicht ab, wohl aber bei  $86-88^{\circ}$  unter Zusammensintern oder Schmelzen. Der Rückstand erstarrt, um beim Schmelzpunkt des reinen Esters sich wieder zu verflüssigen. Dieser kann auch leicht durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Petroläther gewonnen werden, und schmilzt bei  $127,5-128^{\circ}$  unter Zersetzung in Diphenylessigsäuremethylester und Benzylidenanilin. Sehr leicht spaltet sich der Ester mit verdünnten Säuren.

0,3790 g (Schmelzp.  $127,5-128^{\circ}$ ) gaben 12,1 ccm Stickgas bei  $12,5^{\circ}$  und 746 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{25}O_3N$	
N	3,52	3,71

0,3959 g Substanz (Schmelzp. 87—88°) wogen nach 12 Stunden im Schwefelsäureexsiccator 0,3957 g, nach zweistündigem Erhitzen auf 80° betrug der Gewichtsverlust 0,0325 g.

Berechnet für  $C_{28}H_{20}O_2N + \frac{1}{2}$  Aether = 8,33 pC. Aether.

Berechnet für  $C_{28}H_{20}O_2N + 1$  Aether = 15,38 pC. Aether.

Gefunden 8,34 pC. Gewichtsverlust.

### Diphenylketen + Zimmtanilid.

200 ccm einer  $\frac{1}{2}$  n-Lösung von Keten in Benzol werden zu einer heissen Lösung von 21 g Zimmtanilid in 50 ccm Benzol durch  $CO_2$  hinübergedrückt. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark; nach einem Tage krystallisirt ein grosser Theil des Anlagerungsproductes aus; ein anderer wird aus der Mutterlauge nach Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen. (Ausbeute 28 g.) Der Körper ist in Aether, Alkohol und kaltem Eisessig schwer löslich, leicht dagegen in heissem Eisessig, Essigester und Benzol. In Wasser und Ligroïn löst er sich nicht. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und dann aus Alkohol schmilzt er bei 171—172°.

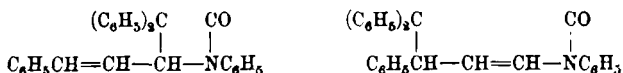
I. 0,1281 g gaben 0,4070  $CO_2$  und 0,0648  $H_2O$ .

II. 0,5052 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 14,5° und 752 mm Druck.

III. 0,4564 g „ 14,4 ccm Stickgas „ 15° „ 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{29}H_{23}ON$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	86,74	86,65	—	—
H	5,78	5,71	—	—
N	3,50	—	3,86	3,64

Es könnte sowohl ein  $\beta$ -Lactam, wie durch Anlagerung in 1,4-Stellung ein ungesättigtes  $\delta$ -Lactam vorliegen.



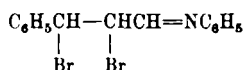
Die Constitution konnte noch nicht festgestellt werden. Beim Aufspalten des Ringes mit starker alkoholischer Kalilauge erhält man neben viel Zersetzungsproducten ein Kaliumsalz, dessen zugehörige Säure sehr zersetzlich ist. Mit Brom

tritt keine glatte Anlagerung an die Doppelbindung ein, sondern auch Substitution, wahrscheinlich des dem N benachbarten Phenyls, so dass man ein Gemisch von Körpern erhält. Bromwasserstoff lagert sich nicht an.

Mit Zink und Eisessig und Aluminiumamalgam tritt keine Reduction ein; von Jodwasserstoff in Eisessig wird der Körper bei längerem Kochen angegriffen, doch entstehen nur nicht krystallisirbare Producte. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton konnte die Bildung von Benzoëssäure nicht nachgewiesen werden; man erhält ein Gemisch von Körpern.

Ferner versuchte ich, Dibromzimmtanilid und Dichlorzimmtanilid an Keten anzulagern. Hätte die Halogenabspaltung aus dem Anlagerungsproducte zu demselben Körper geführt, wie die Verbindung von Zimmtanilid und Keten, so wäre seine Constitution als  $\beta$ -Lactam bewiesen.

Dass das von Schiff aus Zimmtanilid und Brom dargestellte Dibromzimmtanilid<sup>94)</sup> wirklich



ist, und sich Brom nicht an die andere Doppelbindung anlager, analog der Addition von Brom an Benzylidenanilin<sup>95)</sup>, konnte dadurch bewiesen werden, dass derselbe Körper, wenn auch in geringer Ausbeute, aus Dibromzimmtaldehyd und Anilin entsteht.

Das noch nicht beschriebene Dichlorzimmtanilid fällt beim Versetzen einer Lösung von Zimmtanilid in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Chlor in CS<sub>2</sub> als gelber Niederschlag aus. Schmelzp. 154° unter Zersetzung. Wie das Dibromzimmtanilid ist es in Alkohol leicht löslich, ebenso in Chloroform, unlöslich dagegen in Aether, Aceton, Essigester.

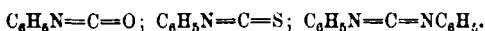
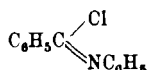
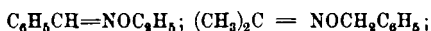
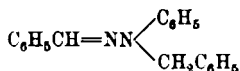
Sowohl das Dichlorzimmtanilid wie das Dibromzimmtanilid lagern sich in Chloroformlösung nicht an Keten an, ebenso

<sup>94)</sup> Schiff, diese Annalen **239**, 384.

<sup>95)</sup> Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2774.

nicht bei längerem Erwärmen auf 100°, ohne Lösungsmittel bei noch höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

*Negative Versuche.*



An diese Verbindungen lagert sich Keten in einer  $\frac{1}{2}$  n-Petrolätherlösung auch bei längerem Stehen (1—2 Wochen) nicht an. Mit Phenylisocyanat reagirt freies Keten auch nicht bei längerem Erhitzen auf 120—130°. Cyanamid dagegen verbindet sich mit Keten, doch kann es auch in der tautomeren Form  $\text{CNNH}_2$  reagirt haben; das Reactionsproduct wurde noch nicht untersucht.

*Anlagerungsgeschwindigkeit von Verbindungen mit Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung an Keten.*

Die Anlagerungsgeschwindigkeit Schiff'scher Basen hängt sowohl von der Natur der Base wie auch der des Aldehyds ab. Tabelle I.

Der reactionsverzögernde Einfluss von Chinolin und Pyridin wurde bisher nur bei Benzylidenanilin untersucht. Tabelle II.

Die geringe Anlagerungsgeschwindigkeit des  $\alpha$ -Benzaldoximäthers ist möglicherweise auf eine Abnahme des Titors der Ketenlösung beim langen Stehen zurückzuführen. Tabelle III.

Die gleich langsame Anlagerung der untersuchten Phenylhydrazone deutet darauf hin, dass nicht die  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ -Bindung, bei der ein Einfluss der verschiedenen Substituenten hätte be-

merkbar sein müssen, sondern die secundäre NH-Gruppe in Reaction getreten ist<sup>96)</sup>. Tabelle IV.

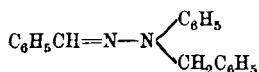
Tabelle I.

Zu 20 ccm Keten = 17,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben	Reactions- dauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = Keten	pC. des umgesetzten Ketens
$C_6H_5CH=NCH_2C_6H_5$			
I. 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,45	<b>97,3</b>
II. 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,60	<b>96,5</b>
p- $C_6H_5CH=NC_6H_4NO_2$			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	15,8	<b>7,33</b>
$(C_6H_5)_2C=NC_6H_5$			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	0,45	<b>97,3</b>
$C_6H_5CH=CHCH=NC_6H_5$			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	—	<b>100</b>
$O=C=NC_6H_5$			
20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60	16,9	<b>1</b>

Tabelle II.

20 ccm Keten = 18,45 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
$C_6H_5CH=NC_6H_5$			
I. 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	8,65	<b>53,1</b>
II. 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm Aether	60	8,5	<b>53,9</b>
III. 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolin	60	11,35	<b>38,5</b>
IV. 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chinolin	60	11,27	<b>38,9</b>

<sup>96)</sup> Siehe Seite 102 Versuch mit



und ferner Seite 82.

20 ccm Keten = 18,45 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH	Reactions- dauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = Keten	pC. des umgesetzten Ketens
V. 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Pyridin	60	12,05	<b>34,7</b>
VI. 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Pyridin	60	12,10	<b>34,5</b>
VII. 10 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösung 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Pyridin	60	12,9	<b>30,0</b>

Tabelle III.

Zu 20 ccm Keten = 17,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben	Reactions- dauer	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = Keten	pC. des umgesetzten Ketens
$\alpha$ -Benzaloximäthyläther 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	36 Stunden	16,65	<b>2,3</b>

Tabelle IV.

20 ccm Keten = 18,45 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
$C_6H_5CH=NNHC_6H_5$ 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60 Minuten	16,05	<b>13,0</b>
$CH_3CH=NNHC_6H_5$ I. 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60 Minuten	16,1	<b>12,7</b>
II. 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60 Minuten	16,3	<b>11,7</b>
20 ccm Keten = 17,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
$(CH_3)_2C=NNHC_6H_5$ I. 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60 Minuten	15,0	<b>12,0</b>
II. 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	18 Stunden	11,3	<b>33,7</b>
$(C_6H_5)_2C=NNHC_6H_5$ 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	60 Minuten	15,95	<b>9,5</b>

## IV.

**Diphenylketen und tertiäre Basen.***Darstellung des Chinolinanlagerungsproductes.*

Giebt man 40 ccm einer  $\frac{1}{2}$  n-Petrolätherlösung von Ketten zu 1,5 g Chinolin (=  $\frac{1}{2}$  Mol.) in 20 ccm Petroläther, so entsteht sofort eine Trübung unter Ausscheidung eines Oeles, das beim Stehen fest wird. Nach dem Abgiessen des Lösungsmittels erhält man das Anlagerungsproduct (3—3 $\frac{1}{2}$  g = 60—70 pC. Ausbeute) als gelbliches Pulver vom Schmelzpunkt 120—121°. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abdunsten an der Luft Krystalle von diphenylessigsaurem Chinolin (Schmelzp. 88°) aus.

Besser gewinnt man das Anlagerungsproduct durch Zusatz von 40 ccm Kettenlösung zu 1,5 g in 40 ccm absolutem Aether gelöstem Chinolin; aus der anfangs klaren Flüssigkeit schießen nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde schwachgelbe Prismen aus und vermehren sich bei längerem Stehen. Nach 12 Stunden wird die Mutterlauge abgegossen, die Krystalle mit Petroläther nachgewaschen und rasch im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 3,0—3,5 g = 60—70 pC.; Schmelzp. 121—122°. In mit CO<sub>2</sub> gefüllten, zugeschmolzenen Röhrchen ist es haltbar. Aus der Mutterlauge scheiden sich auch bei längerem Abkühlen auf —20° keine weiteren Krystalle ab, beim Abkühlen auf —30° bildet sich ein flockiger, schmieriger Niederschlag. Beim Einengen der Mutterlauge unter Einleiten von CO<sub>2</sub> fällt ein Oel aus, das beim Stehen nur zum Theil fest wird und aus sehr unreinem Ketten-Chinolin besteht. An der Luft bildet sich aus der Mutterlauge durch Zutritt des Wasserdampfes diphenylessigsaures Chinolin, Schmelzp. 88°.

Das Ketten-Chinolin ist in Aether schwer, in Petroläther nicht löslich, in kaltem Benzol oder Chloroform geht es nur langsam in Lösung, bedeutend racher bei schwachem Erwärmen. Aus der concentrirten Chloroformlösung fällt das Ketten-Chinolin auf Zusatz von Petroläther meist feinpulverig, manchmal auch

in Prismen aus. Der Schmelzpunkt (116—118°) ist aber unschärfer als vorher. Es wurden deshalb nur frisch dargestellte Krystalle vom Schmelzpt. 121—122° zu den Bestimmungen genommen.

- I. 0,1808 g gaben 0,5686 g CO<sub>2</sub> und 0,0852 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,3830 g „ 9,0 ccm Stickgas bei 16° und 739 mm Druck.  
 III. 0,3203 g „ 7,9 ccm Stickgas „ 17° „ 747 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden		
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O · C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	I.	II.	III.
C 85,40	85,85	85,77	—	—
H 5,30	5,26	5,27	—	—
N 4,34	2,72	—	2,67	2,81

Durch Kochen mit  $\frac{1}{10}$  n-NaOH wurde das Keten-Chinolin in Diphenylessigsäure und Chinolin übergeführt.

- I. 0,4598 g gaben 17,33 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.  
 II. 0,3912 g „ 14,90 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

Berechnet für		Gefunden	
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O · C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	I.	II.
	2		
323,2	258,6	265	264,5

#### *Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Chloroform und Benzol.*

Molekulargewichtsbestimmungen des Keten-Chinolins in siedendem Chloroform und Benzol ergaben einen völligen Zerfall des Moleküls in zwei Mol. Keten und ein Mol. Chinolin; dementsprechend sind diese Lösungen goldgelb gefärbt. Bei Zusatz von Wasser, Alkohol, p-Toluidin u. s. w. tritt natürlich Entfärbung ein. Die Versuche wurden wegen der Schwierigkeit der Ausführung nicht in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgenommen; doch war das Keten durch den Chloroform- resp. Benzoldampf vor Oxydation durch Luftsauerstoff genügend geschützt. Bei der Empfindlichkeit des Keten-Chinolins war es aber nöthig, nachzuweisen, dass das Keten wirklich noch unverändert in der Lösung enthalten war. Es wurden deshalb bei einigen Ver-



suchen circa zwei Mol. p-Toluidin, circa zwei Mol. Benzhydrol oder ca. drei Mol. Benzoësäure<sup>97)</sup> zugegeben<sup>98)</sup>; dabei fällt zuerst der Siedepunkt, steigt rasch ziemlich bedeutend, um ebenso schnell auf ungefähr den alten Stand zu fallen, ein Zeichen, dass also die Zahl der Moleküle sich nicht vermehrt hat, sondern völlige Anlagerung eingetreten ist. (Versuche II, III, IV.)

Nach Abdestilliren des Chloroforms wurden die bei der Anlagerung gebildeten Producte, das Diphenylessigsäuretoluidin und der Benzhydrolester, durch den Schmelzpunkt identificirt.

Versuch I—IV wurden im Beckmann'schen Siedeapparate ausgeführt.

Berechnetes Molekulargewicht für

$$2 C_{14}H_{10}O + \frac{C_9H_7N}{3} = \frac{517,2}{3} = 172,4.$$

I. 11,92 g  $CHCl_3$ ; 0,2498 g gaben  $T_2 - T_1 = 0,423^\circ$ .

Molekulargew. 177.

II. 21,20 g  $CHCl_3$ ; 0,1446 g Substanz I gaben  $T_2 - T_1 = 0,140^\circ$ .

0,5822 g Substanz II „  $T_2 - T_1 = 0,527^\circ$ .

Molekulargew. I. 175; II. 187,5.

Auf Zugabe von 0,2450 g p-Toluidin (berechnet für zwei Mol. 0,2410 g)

$T_4 - T_3 = +0,002^\circ$ .

III. 26,81 g  $CHCl_3$ ; 0,3190 g gaben  $T_2 - T_1 = 0,240^\circ$ .

Molekulargew. 180,5.

Auf Zugabe von 0,2254 g Benzhydrol (berechnet für zwei Mol. 0,2270 g)

$T_3 - T_2 = +0,010^\circ$ .

<sup>97)</sup> Drei Mol. Benzoësäure bringen keine Siedepunktserhöhung hervor, da sich benzoësaures Chinolin bildet und so die Zahl der Moleküle nicht vermehrt wird.

<sup>98)</sup> Molekulargewichtsbestimmungen von OH-haltigen Körpern sind nicht genau. Eine quantitative Anlagerung von Benzylidenanilin hätte einwandfreiere Resultate ergeben. Zur Zeit der Ausführung der Versuche war aber diese Reaction noch nicht zur Genüge untersucht.

IV. 28,62 g  $\text{CHCl}_3$ ; 0,3594 g gaben  $T_2 - T_1 = 0,250^\circ$ .

Molekulargew. 181.

Auf Zugabe von 0,2538 g Benzoësäure (berechnet für drei Mol. 0,2544 g)

$T_3 - T_2 = +0,008^\circ$ .

V. Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach Landsberger.

18,0 g  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; 0,5774 g gaben  $T_2 - T_1 = 0,52^\circ$

Molekulargew. 160.

### *Molekulargewichtsbestimmungen in kaltem Benzol.*

Nach Gefrierpunktsbestimmungen ist das Keten-Chinolin in kaltem Benzol nur zum Theil zerfallen. Solche Lösungen, wie auch die in kaltem Chloroform, sind schwach gelb gefärbt; erst beim Erhitzen werden sie goldgelb. Um vor Luftsauerstoff zu schützen, wird das Beckmann'sche Gefrierpunktgefäß<sup>99)</sup> mit  $\text{CO}_2$  gefüllt und die Flüssigkeit mit dem automatischen Rührer gerührt. Dabei ist zu beachten, dass während des Versuchs das Benzol immer mit Kohlensäure gesättigt bleibt, da sonst bei der ziemlich erheblichen Löslichkeit von Kohlensäure in Benzol<sup>100)</sup> Fehler entstehen. Da das Keten-Chinolin sich in kaltem Benzol nur langsam löst, so wurde es durch Erwärmen des gut verschlossenen Gefäßes auf  $15^\circ$  und ein- bis zweistündiges Rühren zur Lösung gebracht. Die Menge des Lösungsmittels wird wegen der Flüchtigkeit des Benzols erst am Schluss des Versuches durch Wägen des gesammten vorher tarirten Apparates festgestellt.

Bei der Angabe der Resultate wurde neben dem Molekulargewicht auch der Dissociationsgrad  $m$  (in Procenten aus-

<sup>99)</sup> Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 44, 169.

<sup>100)</sup> Vergl. Garelli und Falciola, Chem. Centralbl. 1904, I, 872. Wegen der bequemerer Ausführung wurden die Molekulargewichtsbestimmungen vorläufig in  $\text{CO}_2$  und nicht in N-Atmosphäre ausgeführt. Dass sich in mit  $\text{CO}_2$  gesättigtem  $\text{C}_6\text{H}_6$  zuverlässige Bestimmungen vornehmen lassen, zeigen die Molekulargewichtsbestimmungen von reinem Keten.

gedrückt) angeführt. Dieser ist nach der Formel

$$m = \frac{i-1}{n-1}$$

berechnet, wobei  $i$  der van 'tHoff'sche Factor

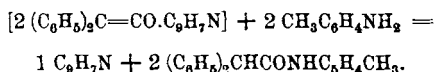
$$\left( i = \frac{\text{berechnetes Molekulargew.}}{\text{gefundenes Molekulargew.}} \right),$$

$n$  die Anzahl der Spaltungsstücke, also drei, ist.

Berechnetes Molekulargew. 517,2.

$C_6H_6$ g	Substanz g	$T_1 - T_2$	Gefundenes Molekulargew.	Dissociations- grad $m$ in pC.
I. 8,50	0,2186	0,400°	321	<b>30,5</b>
II. 10,57	0,2406	0,362°	316	<b>31,8</b>
III. 10,50	0,3774	0,565°	318	<b>31,3</b>
IV. 10,57	0,5448	0,791°	326	<b>29,3</b>

Bei Versuch III wurden zwei Mol. p-Toluidin zugegeben, um nachzuweisen, dass das Keten-Chinolin noch unverändert vorlag. In diesem Falle müsste dann nach folgender Gleichung ein Mol. Keten-Chinolin völlig in drei Mol. zerfallen:



Auf Zugabe von 0,1548 g p-Toluidin (berechnet für 2 Mol. 0,1562 g):  
 $T_1 - T_2 = 0,965^\circ$ .

Berechnetes Molekulargew. 172, gefunden 186,  
 Dissociationsgrad 92,3 pC.

Zur Controlle dieser Versuche wurde zu einer Lösung einer abgewogenen Menge Keten in Benzol  $\frac{1}{2}$  Mol. Chinolin zugesetzt und so das Keten-Chinolin erst in der Lösung dargestellt; dabei fällt der Gefrierpunkt der Ketenlösung auf Zusatz des Chinolins nicht, sondern steigt etwas; es bildet sich annähernd dieselbe Anzahl undissociirter Moleküle, wie beim Lösen von festem Keten-Chinolin.

9,1 g  $C_8H_8$ ; 0,1952 Keten<sup>101)</sup> gaben  $T_1 - T_2 = 0,503^\circ$ .

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{10}O$	
194	219

Auf Zusatz von 0,0639 g Chinolin<sup>101)</sup> (berechnet für  $\frac{1}{2}$  Mol. 0,0649 g)  
 $T_1 - T_3 = 0,474^\circ$ .

Molekulargewicht für 0,1952 g Keten + 0,0639 g Chinolin<sup>102)</sup> =  
 0,2691 g Ketenchinolin = 297.

Daraus berechnet sich ein Dissociationsgrad von 37 pC.

### *Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol in der Kälte.*

Zuverlässiger als in Benzollösung sind Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol, die auch in einem Beckmann'schen Gefrierpunktgefäss mit einem automatischen Rührer ausgeführt wurden, denn man kann wegen der Schwerflüchtigkeit des Nitrobenzols während des ganzen Versuchs einen langsamen Strom trockner Kohlensäure durch das Gefäss leiten<sup>103)</sup>. Die Substanz wurde jedesmal durch 20 Minuten langes Rühren bei  $35^\circ$  gelöst. Das Gleichgewicht zwischen dissociirtem und undissociirtem Theil stellt sich rasch ein, man findet sofort constante Werte, die sich auch bei mehrstündigem Stehen nicht ändern.

Der Zerfall der Moleküle ist nicht so gross wie in Benzollösung. Mit zunehmender Concentration scheint die Dissociation langsam abzunehmen. Auffallend ist die dunkle Färbung in concentrirteren Lösungen.

<sup>101)</sup> Die Flüssigkeiten werden in möglichst dünnen Glaskügelchen abgewogen, die durch das Thermometer leicht zu zerdrücken sind.

<sup>102)</sup> Der Fehler in der Abwägung des Chinolins ist im Verhältniss zu den sonst grossen Fehlerquellen unbedeutend und kann vernachlässigt werden.

<sup>103)</sup>  $C_6H_5NO_2$  löst  $CO_2$  noch stärker als Benzol; vergl. Anmerkung 100 auf Seite 108.

Berechnetes Molekulargew. 517,2.

Lösungsmittel 10 ccm  $C_6H_5NO_2 = 12,0$  g.

Angewandtes Keten-Chinolin	Farbe der Lösung	$T_1 - T_2$	Gefundenes Molekulargewicht	Dissociationsgrad $m$ in pC.
0,1550 g	hellgelb	0,291	314	<b>32,4</b>
0,2254 g	gelb	0,397	334	<b>27,3</b>
0,3306 g	goldgelb	0,555	351	<b>23,7</b>
	= verdünnt.			
0,4917 g	Lösung von $K_2Cr_2O_7$	0,817	354	<b>22,9</b>
	= concentr.			
0,6413 g	Lösung von $K_2Cr_2O_7$	1,047	353	<b>23,3</b>

*Verhalten des Keten-Chinolins beim Erhitzen.*

Das Keten-Chinolin lässt sich in kleinen Mengen (circa 1 g) zum Theil unzersetzt destilliren, wahrscheinlich ist es in der Hitze in Keten und Chinolin dissociirt, und da das Keten sich theilweise bei der Destillation zersetzt und verharzt, so befindet sich im Destillat, einem dicken, gelben Oele, ein Ueberschuss von Chinolin. Nach dem Entfernen desselben durch Lösen in Petroläther bleibt ein schwach gelber Rückstand, ein krystallinisches Pulver zurück (Schmelzp. I. 116—117°, II. 118° bis 120°), das identisch mit dem Keten-Chinolin ist (Mischprobe) und alle Reactionen desselben zeigt. Zur Identificirung wurde es nach Umwandlung in Säure titirt.

0,3034 g gaben 11,50 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$\frac{C_{17}H_{27}O_2N}{2}$	
Molgew.	258,6	265,6

Im Vacuum unter 15 mm Druck destillirt von 145° an ein freies Chinolin enthaltendes Oel über, das zum Theil erstarrt. Nach dem Auskochen mit Ligroin bleibt das Keten-

Chinolin zurück (Schmelzp.  $115^{\circ}$ ); ein grosser Theil geht aber nicht über, da bei längerem Erhitzen Zersetzung eintritt. Wenn man nämlich Keten-Chinolin sechs bis acht Stunden auf  $200^{\circ}$  erwärmt, so ist es darnach in der dunklen Schmelze nicht mehr nachweisbar. Die Untersuchung des Gemisches der dabei entstehenden Körper ist aber noch nicht abgeschlossen.

#### Reactionen des Keten-Chinolins.

Das feste Keten-Chinolin ist ziemlich beständig, an der Luft wird es nur wenig oxydirt, durch Wasseranziehung bildet sich langsam diphenylessigsäures Chinolin, das mit Ligroin extrahirt werden kann. Schmelzp.  $88^{\circ}$ .

0,2952 g werden zwei Tage an der Luft stehen gelassen und dann titrirt: 11,45 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{27}O_2N$	
	$\frac{2}{2}$	
Molgew.	258,6	241

Es ist also kaum Oxydation eingetreten.

0,2304 g werden nach zweitägigem Stehen an feuchter Zimmerluft durch Anilin in Diphenylessigsäureanilid verwandelt und nach Zusatz von Alkohol die durch Wasseranziehung entstandene Säure titrirt; es wurden 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH gebraucht, während 9,1 ccm nöthig gewesen wären, wenn sich alles Keten in Säure verwandelt hätte.

In Alkohol löst sich das Keten-Chinolin erst bei längerem Kochen unter Bildung von Diphenylessigeste auf; es ist scheinbar recht beständig im Gegensatz zu chinolinhaltigen Ketenlösungen, doch beruht dieses langsame Reagiren wohl nur auf der geringen Löslichkeit des krystallisirten Keten-Chinolins in Alkohol.

Betreffs der Geschwindigkeit, mit der chinolinhaltige ätherische Ketenlösungen mit Alkoholen, p-Nitranilin, Benzylidenanilin und Sauerstoff reagiren, vergleiche die betreffenden Abschnitte,

wo die Anlagerung dieser Körper an Keten beschrieben ist. Die grössere Reaktionsgeschwindigkeit von Keten mit OH-Verbindungen nach Chinolinzusatz verursacht auch eine bedeutendere Empfindlichkeit solcher Lösungen gegen Wasser.

Ein primäres Wasseranlagerungsproduct, das der Säure aus dem Dimethylketen-Chinolin entspräche, konnte aus dem Keten-Chinolin auch bei Zugabe von nur einem Mol. Wasser nicht erhalten werden.

Chinolinhaltige Benzollösungen von Keten (ebenso wie pyridinhaltige) gehen beim Schütteln mit Wasser wie die reinen Ketenlösungen in Diphenylelessigsäureanhydrid über. In dieser Reaction sah ich früher eine Bestätigung der Auffassung Wedekind's, der die Bildung von Säureanhydriden aus Säurechloriden auf eine intermediäre Entstehung von Ketenen zurückführt<sup>104</sup>). Einfacher ist jedoch die Annahme, dass Säurechloride mit tertiären Basen primär Anlagerungsproducte bilden, die auch kürzlich nachgewiesen wurden<sup>105</sup>). Diese zersetzen sich dann mit Wasser unter Anhydridbildung, oder es tritt bei den  $\alpha$ -wasserstoffsubstituirtten Säurechloriden bei längerem Stehen oder durch Erwärmen Abspaltung von HCl ein; doch entstehen dann in den meisten Fällen Polymerisationsproducte der Ketene, respective Verbindungen derselben mit tertiären Basen<sup>106</sup>).

#### *Diphenylelessigsäures Chinolin.*

Da der Uebergang des Diphenylketen-Chinolins in diphenylelessigsäures Chinolin oft beobachtet wurde, so stellte ich dieses zum Vergleich her: 2 g Säure (ein Mol.) und 1,3 g Chinolin (ein Mol.) werden in 25 ccm Aether gelöst. Nach Abdestilliren desselben wird der Rückstand, eine Krystallmasse, mit Petroläther gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Ligroin in Prismen vom Schmelzp. 88° erhalten. Das Chinolin-

<sup>104</sup>) Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2070.

<sup>105</sup>) Eckstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2135.

<sup>106</sup>) Siehe Einleitung Seite 52.

salz spaltet zum Unterschied von diphenylenessigsäurem Chinolin<sup>106a)</sup> keine Kohlensäure ab, es kann längere Zeit auf 200° erhitzt und auch ohne Zersetzung destillirt werden.

I. 0,2112 g gaben 7,5 ccm Stickgas bei 15° und 739 mm Druck.

II. 0,2878 g „ 10,1 ccm Stickgas „ 16° „ 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2N$	Gefunden	
		I.	II.
N	4,11	4,04	4,03

#### Negative Versuche mit anderen tertiären Basen.

Verbindungen von Diphenylketen mit anderen tertiären Basen wurden bis jetzt nicht isolirt. Bei Zusatz von ätherischen oder Petrolätherlösungen von Chinaldin, p-Toluchinaldin,  $\alpha$ -Phenylchinolin, Acridin, Dimethylanilin, Tribenzylamin und  $\beta$ -Naphtochinaldin zu Petrolätherlösungen von Ketene scheidet sich kein Niederschlag aus und auch beim vorsichtigen Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum konnte in keinem der Fälle ein Anlagerungsproduct erhalten werden.

Setzt man dagegen Pyridin in Petroläther zu einer Ketene Lösung zu, so färbt sich diese roth; beim Stehen scheidet sich ein Oel aus, das wahrscheinlich das primäre Anlagerungsproduct darstellt, denn es zeigt noch Ketene reactionen. Im Vacuum lässt es sich nicht unzersetzt destilliren. Bei längerem Stehen, schneller aber beim Erhitzen auf 100°, bilden sich stickstoffhaltige, nicht krystallisirbare Verbindungen. Ein polymeres Ketene konnte dabei nicht erhalten werden<sup>107)</sup>.

Aus Ketene Lösung in Petroläther scheidet sich auf Zusatz von Triäthylamin nach einigen Tagen ein stickstoffhaltiges Oel aus, welches keine Ketene reaction mehr zeigt.

Durch Molekulargewichtsbestimmungen konnte ich für einige Basen nachweisen, dass sie in Nitrobenzollösung — ge-

<sup>106a)</sup> Vergl. Staudinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3067, Anmerkung.

<sup>107)</sup> Phenylcyanat giebt beim Erhitzen mit Pyridin ein dimolekulares Polymerisationsproduct, Snape, Journ. chem. Soc. **49**, 254.



nau wie Chinolin — mit Keten Moleküle von undissociirten Keten-Basen bilden. Die Menge der undissociirten Moleküle ist nur nicht so gross und deshalb wird wahrscheinlich die Löslichkeitsgrenze in Petroläther nicht überschritten und es kommt so zu keiner Ausscheidung der festen Keten-Basen. Es lag nahe, durch Herabsetzung der Temperatur sowohl die Dissociation wie auch die Löslichkeit der Keten-Basen herabzudrücken und deshalb die Darstellung von festen Keten-Basen bei tiefer Temperatur zu versuchen. Es wurden daher  $\frac{1}{2}$  n-Ketenlösungen und ätherische Lösungen von  $\frac{1}{2}$  Mol. Acridin,  $\frac{1}{3}$  Mol. p-Toluchinaldin, Chinaldin,  $\beta$ -Naphtochinaldin, bei  $-20^{\circ}$  und bei  $-40^{\circ}$  stehen gelassen, aber in keinem Falle schied sich ein Anlagerungsproduct aus. Versuche bei  $-80^{\circ}$  in Kohlensäure-Aethergemisch wurden mit etwas verdünnteren Ketenlösungen ausgeführt, da sich sonst Diphenylketen aus ihnen abscheidet. Fügt man zu einer auf  $-80^{\circ}$  abgekühlten Ketenlösung eine ebenso kalte Lösung von p-Toluchinaldin (resp. Chinaldin) hinzu, so scheidet sich ein hellbrauner, flockiger Niederschlag aus, der nach der Filtration verschmiert. Diese Niederschläge stellen möglicherweise die Keten-Basen des p-Toluchinaldins und Chinaldins dar. Es wäre zwar nach den Erfahrungen bei den Dimethylketen-Basen<sup>108)</sup> zu erwarten gewesen, dass diese Keten-Basen, einmal ausgeschieden, gut krystallisirbare Körper darstellen müssten, allein auch mit Chinolin wurden unter diesen Bedingungen keine *krystallisirten* Keten-Basen erhalten, sondern nur analoge, flockige Niederschläge.

#### *Nachweis von Keten-Basen durch Molekulargewichtsbestimmung.*

Die angeführten vorläufigen Versuche bilden einen Nachweis dafür, dass tertiäre Basen, von welchen Verbindungen mit Diphenylketen nicht isolirt werden konnten, in Lösung mit Keten doch Moleküle solcher Keten-Basen bilden können. Obwohl die

---

<sup>108)</sup> Staudinger und Klever, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1149.

einzelnen Bestimmungen noch ungenau sind<sup>109)</sup>, so zeigen sie doch, dass bei dem p-Toluchinaldin unter gleichen Bedingungen viel weniger Moleküle der undissociirten Keten-Basen beständig sind, als beim Chinolin. Dem entspricht auch die von Klever<sup>110)</sup> beim Dimethylketen aufgefundene Thatsache, dass das Dimethylketen-p-Toluchinaldin viel leichter als das Dimethylketen-Chinolin gespalten wird. Auffallend ist aber, dass auch beim Acridin die zugehörige Diphenylketen-Base sehr unbeständig ist. Da nach anderen Erfahrungen, z. B. bei den Dimethylketen-Basen<sup>111)</sup>, der Stickstoff im Acridin ungesättigter ist, als im Chinolin, so hätte man erwarten sollen, dass die Keten-Acridinverbindung beständiger wäre, als das Keten-Chinolin. Bei dem  $\alpha$ -Phenylchinolin und Tribenzylamin bilden sich keine oder nur wenige Moleküle einer Diphenylketen-Base; ebenso konnte beim Dimethylketen keine Verbindung mit  $\alpha$ -Phenylchinolin und Tribenzylamin isolirt werden.

Die Bestimmungen wurden in Nitrobenzol im Beckmannschen Gefrierpunktsapparate ausgeführt. Es wurde zuerst ein Mol. Keten, dann  $\frac{1}{2}$  Mol. Base eingetragen und jedesmal aus der Gefrierpunktserniedrigung die Molekulardepression bestimmt. Tritt keine Verbindung der Körper, also keine Verminderung der Anzahl der Moleküle ein, so ist die gefundene Molekulardepression annähernd gleich der berechneten, der Molekulardepression für die  $1\frac{1}{2}$  Moleküle; im anderen Falle ist sie geringer; aus dieser Zahl kann dann nach der früher angeführten Formel der Dissociationsgrad der Keten-Base (= zugesetztes 1 Mol. Keten +  $\frac{1}{2}$  Mol. Base) berechnet werden, wobei der Fehler bei der Abwägung der Base vernachlässigt wurde.

<sup>109)</sup> Vergl. Anmerkung 100 auf Seite 108.

<sup>110)</sup> Vergl. die Zusammenstellung über die Beständigkeit der Keten-Basen in Klever's Dissertation, Strassburg 1907.

<sup>111)</sup> Das Dimethylketen-Acridin ist beständiger als das Dimethylketen-Chinolin.

I. *p*-Toluchinaldin.

- 1) 12,0 g  $C_6H_5NO_2$ ; 0,1264 g Keten.  $T_1 - T_2 = 0,377^\circ$ . Molekulardepression gefunden  $69,46^\circ$  (statt  $70,7^\circ$ ).

Auf Zusatz von 0,510 g *p*-Toluchinaldin (berechnet für  $\frac{1}{2}$  Mol. 0,511 g)  $T_2 - T_3 = 0,051^\circ$ ; berechnet  $T_2 - T_3 = 0,191^\circ$ . Molekulardepression für  $\frac{1}{2}$  Mol.  $9,42^\circ$  (statt  $35,35^\circ$ ), für  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $78,88^\circ$  statt  $106,05^\circ$ ).

Dissociationsgrad des Keten-*p*-toluchinaldins = **61** pC.

- 2) Bei diesem Versuche wurde erst  $\frac{1}{2}$  Mol. *p*-Toluchinaldin, dann erst ein Mol. Keten in die Lösung eingetragen. 12,0 g  $C_6H_5NO_2$ ; 0,1163 g *p*-Toluchinaldin (berechnet für  $\frac{1}{2}$  Mol. = 0,1163 g),  $T_1 - T_2 = 0,421^\circ$ . Molekulardepression für  $\frac{1}{2}$  Mol.  $34,1^\circ$  (statt  $35,35^\circ$ ).

Auf Zusatz von einem Mol. = 0,2879 g Keten  $T_2 - T_3 = 0,482^\circ$ ; berechnet  $T_2 - T_3 = 0,874^\circ$ . Molekulardepression für ein Mol. =  $38,98^\circ$  (statt  $70,70^\circ$ ), für  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $73,08^\circ$  (statt  $106,05^\circ$ ).

Dissociationsgrad des Keten-*p*-Toluchinaldins = **56** pC.

II. *Acridin*.

- 12,0 g  $C_6H_5NO_2$ ; 0,1594 g Keten,  $T_1 - T_2 = 0,459^\circ$ . Molekulardepression =  $67,05^\circ$  (statt  $70,70^\circ$ ).

Auf Zusatz von 0,0721 g *Acridin* (berechnet für  $\frac{1}{2}$  Mol. 0,0735 g)  $T_2 - T_3 = 0,123^\circ$ ; berechnet  $T_2 - T_3 = 0,237^\circ$ . Molekulardepression für  $\frac{1}{2}$  Mol.  $18,32^\circ$  (statt  $35,35^\circ$ ), für  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $85,37^\circ$  (statt  $106,05^\circ$ ).

Dissociationsgrad des Keten-*Acridins* = **71** pC.

III.  $\alpha$ -Phenylchinolin.

- 12,0 g  $C_6H_5NO_2$ ; 0,3887 g Keten,  $T_1 - T_2 = 1,150^\circ$ . Molekulardepression =  $68,67^\circ$  (statt  $70,70^\circ$ ).

Auf Zusatz von 0,2038 g  $\alpha$ -Phenylchinolin (berechnet für  $\frac{1}{2}$  Mol. = 0,2043 g)  $T_2 - T_3 = 0,582^\circ$ . Molekulardepression für  $\frac{1}{2}$  Mol. =  $35,02^\circ$  (statt  $35,35^\circ$ ), für  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $103,69^\circ$  (statt  $106,05^\circ$ ).

Dissociationsgrad des Keten- $\alpha$ -Phenylchinolins = **97** pC.

IV. *Tribenzylamin*.

- 12,0 g  $C_6H_5NO_2$ ; 0,2064 g Keten,  $T_1 - T_2 = 0,595^\circ$ . Molekulardepression  $67,11^\circ$  (statt  $70,70^\circ$ ).

Auf Zusatz von 0,1524 g *Tribenzylamin* (berechnet für  $\frac{1}{2}$  Mol. = 0,1527 g)  $T_2 - T_3 = 0,308^\circ$ ; berechnet  $T_2 - T_3 = 0,313^\circ$ .

Molekulardepression für  $\frac{1}{2}$  Mol.  $34,8^{\circ}$  (statt  $35,35^{\circ}$ ), für  $1\frac{1}{2}$  Mol. =  $101,9^{\circ}$  (statt  $106,05^{\circ}$ ).

Dissociationsgrad des Keten-Tribenzylamins = **94** pC.

### Tertiäre Basen als Katalysatoren.

Die Versuche, welche den Einfluss des Chinolins auf die Anlagerungsgeschwindigkeit von Alkoholen, Aminen, Benzylidenanilin, Sauerstoff an Diphenylketen zeigen, habe ich in den betreffenden Abschnitten angeführt. In den folgenden zwei Tabellen ist die katalytische Wirkung von einigen tertiären Basen verglichen und zwar bei der Reaction zwischen Keten und Benzylalkohol.

Zu 20 ccm Keten = 18,25 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben, 20 ccm Aether enthaltend:	Reactionsdauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH $\approx$ Keten	pC. des umgesetzten Ketens
Benzylalkohol 1 Mol. allein	60	16,30	<b>10,6</b>
und 1 Mol. Benzylalkohol + Chinolin	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Mol.	—	—	—
$\frac{1}{20}$ Mol.	60	0,95	<b>94,8</b>
Acridin	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Mol.	60	1,15	<b>93,7</b>
$\frac{1}{20}$ Mol.	60	0,95	<b>94,8</b>
p-Toluchinaldin	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Mol.	60	0,8	<b>95,3</b>
$\frac{1}{20}$ Mol.	60	0,7	<b>95,9</b>
Benzylidenchinaldin <sup>112)</sup>	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Mol.	60	0,45	<b>97,5</b>
$\frac{1}{20}$ Mol.	60	0,4	<b>97,8</b>

<sup>112)</sup> Benzylidenchinaldin allein reagirt langsam mit Keten und bildet mit ihm ein nicht zersetzbares Anlagerungsproduct. Seine im Vergleich mit dem  $\alpha$ -Phenylchinolin auffallend grosse katalytische Wirkung beweist aber der Versuch mit  $\frac{1}{20}$  Mol.

Zu 20 ccm Keten = 18,25 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH werden gegeben, 20 ccm Aether enthaltend:	Reactionsdauer Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = Keten	pC. des umgesetzten Ketens
<i><math>\alpha</math>-Phenylchinolin</i>			
$\frac{1}{2}$ Mol.	60	5,35	<b>70,5</b>
$\frac{1}{20}$ Mol.	60	13,20	<b>27,5</b>
<i>Dimethylanilin</i>			
$\frac{1}{2}$ Mol.	60	10,6	<b>41,9</b>
$\frac{1}{20}$ Mol.	60	14,45	<b>20,8</b>
<i>Benzonitril</i> <sup>113)</sup>			
$\frac{1}{2}$ Mol.	60	16,25	<b>11,0</b>
$\frac{1}{20}$ Mol.	60	16,25	<b>11,0</b>
<hr/>			
20 ccm Keten = 17,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH			
<hr/>			
<i>Benzylalkohol</i>			
1 Mol.			
und			
<i>Chinolin</i>			
$\frac{1}{20}$ Mol.	15	4,15	<b>75,5</b>
<i>Pyridin</i> *			
$\frac{1}{20}$ Mol.	15	2,35	<b>86,2</b>
<i>p-Toluchinaldin</i>			
$\frac{1}{20}$ Mol.	15	1,95	<b>88,5</b>

## V.

## Sonstige Reactionen.

*Oxydation.*

Leitet man trockne Luft durch eine Chloroform- oder Benzollösung des Ketens, so wird diese bald entfärbt. Durch Petroläther lässt sich ein Gemisch von festen Körpern fällen;

<sup>113)</sup> Benzonitril reagirt auch nach eintägigem Stehen nicht mit Keten wie ein Controllversuch bewies.

in der Lösung bleibt ein Oel, in welchem man Benzophenon nachweisen kann. Beim Durchleiten von Luft durch Aether- oder Petrolätherlösung (9,5 g Keten in 100 ccm Petroläther) entsteht sofort ein feinpulveriger, weisser Niederschlag ( $4\frac{1}{2}$  g). Im Petroläther bleiben ca.  $4\frac{1}{2}$  g Oel gelöst, das zum Theil aus Benzophenon besteht (identificirt als Benzophenonphenylhydrazon). Der Niederschlag kann in eine Reihe verschieden löslicher Theile zerlegt werden, die bei  $120-140^\circ$ , bei  $180-200^\circ$  und bei  $220-225^\circ$  schmelzen, aber nicht krystallisirt werden können. Der höchstschmelzende Körper, der durch seine Unlöslichkeit in Aceton und Methylalkohol zu isoliren ist, hat ungefähr die Zusammensetzung  $(C_{13}H_{10}O_2)_x$ . Der bei  $180-200^\circ$  schmelzende Theil löst sich bei langem Kochen in Eisessig auf und geht dabei zum Theil in Benzilsäure über. Ebenso entstehen beim Oxydiren von  $ZnCl_2$  wie von chinolinhaltigen Ketenlösungen nur Gemenge nicht krystallisirbarer, fester Körper und Oel, in welchem sich etwas Benzophenon nachweisen lässt.

In Aceton<sup>114)</sup> gelöstes Keten entfärbt eine Acetonlösung von Kaliumpermanganat zuerst sehr stark unter Erwärmen, doch nur ca.  $\frac{2}{3}$  der zur Oxydation in Benzophenon und  $CO_2$  berechneten Menge. Es wurde neben Benzophenon ebenfalls die Bildung hochschmelzender Producte nachgewiesen. Ebenso wirkt concentrirte Schwefelsäure oxydirend; mit reinem Keten bildet sie auch unter Luftabschluss die blutrothe Färbung, die für die Diphenylglycolsäure charakteristisch ist. Diphenylessigsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe.

Um ein Bild über die Reaktionsgeschwindigkeit von Keten mit Sauerstoff zu bekommen, wurde durch ätherische Ketenlösung im Winkler'schen Kugelrohre getrockneter und mit Aether gesättigter Sauerstoff geleitet und das unverbrauchte

<sup>114)</sup> Gereinigt durch Kochen mit Permanganat und Chlorcalcium.

Keten titirt. Die Versuche sind ungenau wegen der nicht constanten Geschwindigkeit des Durchleitens von Sauerstoff.

Lösung	Zeit des O-Durchleitens Stunden	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = freiem Keten	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH. Gehalt der ursprünglichen Lösung	pC. des oxydirten Ketens
I. 20 ccm Keten	1	17,3	19,3	10,3
II. 20 ccm Keten	6	5,2	17,05	69,5
III. 20 ccm Keten + 2,3 g Chinolin	6	6,55	17,05	61,8

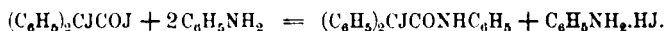
Um den Einfluss des Chinolins auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Ketens kennen zu lernen, liess ich, zur Vermeidung obiger Fehlerquellen, gleichgrosse Erlenmeyer mit Lösungen von Keten in Petroläther in einem Exsiccator stehen, in den mit  $P_2O_5$  getrocknete Luft diffundiren konnte. Nach zwei Tagen wurde der Petroläther im  $CO_2$ -Strome abdestillirt, erst Aether, dann Wasser zugegeben, und die dem unveränderten Keten entsprechende Säure wie früher titirt. Die Gehaltsbestimmung der Ketenlösung wurde analog ausgeführt.

Gehalt der Lösung = 18,25 $\frac{1}{10}$ n-NaOH	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = Keten	pC. des oxydirten Ketens
I. 20 ccm Ketenlösung	12,0	34,2
II. 20 ccm Ketenlösung	12,1	33,7
III. 20 ccm Ketenlösung + 0,26 g Chinolin	9,75	46,5
IV. 20 ccm Ketenlösung + 0,26 g Chinolin	9,65	47,1

*Diphenylketen + Brom, Jod,  $PCl_5$ ,  $PBr_5$ .*

Brom entfärbt eine Ketenlösung sofort; durch Zugabe von einem Mol. Brom in Aether wurde das Diphenylbromessigsäurebromid dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther

schmilzt es bei 65—66°; mit Zn in Aether entsteht aus ihm unter Aufkochen wieder Keten. Ebenso scheint sich Jod in Benzol-lösung an Keten in Petrolätherlösung anzulagern; es tritt zwar keine Entfärbung der dunkelbraunen Flüssigkeit ein, aber auch nach sofortigem Zusatz von Anilin zu der Lösung wird kein Diphenylessigsäureanilid erhalten, sondern es fällt ein dicker Niederschlag von jodwasserstoffsäurem Anilin<sup>115)</sup> aus, der nur nach folgender Reaction entstanden sein kann:



In dem Filtrat liess sich allerdings das Diphenyljodessigsäureanilid nicht isoliren, sondern nur dunkle, harzige Substanzen. Mit freiem Keten ohne Lösungsmittel bildet Jod bei 100° braune, nicht krystallisirbare Massen.

Erhitzt man Keten mit einem Mol. Phosphorpentachlorid in einem Fractionirkolben auf 100°, so lagert sich Cl an Keten an und Phosphortrichlorid destillirt ab. Das entstehende Diphenylchloroessigsäurechlorid reinigt man durch Vacuumdestillation und krystallisirt es aus Petroläther um. Schmelzpunkt 50°.

Keten wurde bei 100° mit Phosphorpentabromid behandelt, die Reactionsproducte in Petroläther aufgenommen und zur Entfernung der Phosphorbromide mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestilliren krystallisirt aus dem Petroläther das oben beschriebene Diphenylbromoessigsäurebromid aus.

#### *Diphenylketen + Phenylmagnesiumbromid.*

Eine ätherische Lösung von etwas mehr als einem Mol. Phenylmagnesiumbromid wird zu einer ca.  $\frac{1}{2}$  n-Lösung von Keten in Aether oder Petroläther gegeben. Dieser Versuch muss unter Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden. Es tritt sofort Reaction ein; bei Anwendung von Petrolätherlösung

<sup>115)</sup> Anilin reagirt unter diesen Bedingungen mit Jod allein nicht. Das HJ-Anilin lässt sich aus viel Eisessig umkrystallisiren und sublimirt unter geringer Zersetzung über 250° ohne zu schmelzen.



scheidet sich etwas Mg-Salz aus. Die Flüssigkeit wird nach kurzem Stehen (eine Stunde) mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und das Lösungsmittel nach dem Trocknen abdestillirt; die Krystalle reinigt man durch Alkohol und krystallisirt sie aus Aether um: Triphenylvinylalkohol, Schmelzpunkt 135—136°. <sup>116)</sup> Zur Identificirung wurde sein Benzoat dargestellt. Schmelzp. 153°. <sup>117)</sup> Auch beim Zusatz von zwei oder drei Mol. Phenylmagnesiumbromid und Kochen dieser Lösung wird nur Triphenylvinylalkohol erhalten.

*Vergebliche Versuche, Diphenylketen zu polymerisiren.*

Wie man beim Erhitzen des Ketens allein oder mit Pyridin zu einem gut charakterisirten Producte nicht gelangen konnte, so wurden auch beim Erwärmen des Ketens mit Kaliumacetat <sup>118)</sup> oder  $ZnCl_2$  auf 100° nur Harze erhalten. In Essigsäureanhydrid löst sich Keten scheinbar unverändert; wenigstens erhält man bei Zusatz von Wasser Diphenyl-essigsäure.

<sup>116)</sup> Biltz, diese *Annalen* **296**, 242: Schmelzp. 136°.

<sup>117)</sup> Biltz, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **32**, 655: Schmelzp. 153°.

<sup>118)</sup> Vergl. den analogen Versuch bei Phenylcyanat; Hoffmann, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **18**, 765.

---