Ketene und aliphatische Diazoverbindungen¹⁾

von

H. Staudinger und Th. Reber.

(16. X. 20.)

Wir untersuchten die Umsetzung einer Reihe von aliphatischen Diazoverbindungen mit Ketenen; sowohl, um den Reaktionsverlauf zwischen diesen beiden reaktionsfähigen Körperklassen kennen zu lernen, als auch, weil wir die Hoffnung hatten, als Reaktionsprodukte Ketonderivate der Cyclopropan-Reihe zu erhalten, die bis jetzt noch nicht bekannt sind.

Diese cyclischen Propanonderivate böten wegen der Spannungsverhältnisse im Ring Interesse; sie sollten ev. beim Erhitzen unter Kohlenoxydabspaltung in Äthylenderivate übergehen. Ein derartiger Zerfall von Dreiringen ist in letzter Zeit mehrfach beobachtet worden, z. B. beim Tetraphenyl-äthylensulfon²⁾.

Bisher wurde speziell die Umsetzung von Diphenylketen und Diazoessigester verfolgt, die schon in der Kälte sehr energisch und unter quantitativer Abspaltung von Stickstoff verläuft. Dabei entsteht nicht, wie früher angenommen³⁾, der erwartete Diphenylcyclopropanon-carbonsäure-ester (III), sondern die Reaktion verläuft viel komplizierter. Einmal kann sich die Diazoverbindung an die Kohlenstoffdoppelbindung des Ketens anlagern; das primäre Pyrazolonderivat, dem entweder Formel I oder II zukommt,

¹⁾ Über Ketene, XXXVI. Mitt.; XXXIII. Mitt., B. 53, 1105 (1920); XXXIV. Mitt., Helv. 3, 853 (1920); XXXV. Mitt., Helv. 3, 862 (1920), und über aliphatische Diazoverbindungen, 19. Mitt.; 16. Mitt., Helv. 2, 619 (1919); 17. Mitt., Helv. 3, 833 (1920); 18. Mitt., Helv. 3, 840 (1920).

²⁾ Vergl. H. Staudinger und F. Pfenniger, B. 49, 1941 (1916).

³⁾ Vergl. H. Staudinger, Die Ketene. Verlag Ferd. Encke. S. 94.

ist auch in der Kälte nicht beständig und geht unter Stickstoffabspaltung in den Cyclopropanonkörper (III) über, der sich zu dem Cyclopropenol-carbonester (IV) umlagert.

Weiter kann sich aber auch der Diazoessigester an die Carbonylgruppe des Diphenylketens anlagern. Eine solche Reaktion schien nach den früheren Beobachtungen ganz ausgeschlossen, da solche Umsetzungen bisher nie beobachtet worden waren; erst in neuerer Zeit wurden eine Reihe derartiger Reaktionen gefunden, z. B. mit Phosphiniminen¹⁾. Das unbeständige Additionsprodukt, dem wieder zwei Formeln zukommen können (vergl. Formel V und VI), liefert durch den Zerfall ein Äthylenoxyd-derivat (VII)

In gleicher Weise setzt sich auch Diazoessigester mit der Carbonylgruppe des Benzaldehyds um, nur dass sich dort das primäre Äthylenoxydderivat sofort in Benzoylessigester umlagert²⁾.

Ausser diesen zwei Hauptreaktionsprodukten entstehen noch eine Reihe von Nebenprodukten, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Die Hauptreaktionsprodukte wurden in einer Ausbeute von 50—60% erhalten; $\frac{1}{3}$ der Menge besteht aus dem Produkt IV, $\frac{2}{3}$ aus dem Produkt VII. Es scheint also, dass der Diazoessigester leichter mit der Carbonyl-Gruppe, als mit der Kohlenstoffdoppelbindung reagiert.

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger und Jules Meyer*, B. 53, 72 (1920).

²⁾ Vergl. *F. Schlotterbeck*, B. 40, 499, 3000 (1907); B. 42, 2559 (1909).

Diphenylcyclopropenol-carbonester (Formel IV).

Dieser Ester bildet sich, wie gesagt, durch Umlagerung aus dem Cyclopropanonderivat. Als Enolverbindung ist er durch eine tiefblaue Eisenchloridreaktion charakterisiert; er ist eine ziemlich starke Säure und lässt sich mit Laugen titrieren. Umlagerung eines Ketoderivates in ein Enolprodukt mit stark sauren Eigenschaften wird bei Ringen häufig beobachtet; z. B. gehen Dimethyl- wie Diphenyl-cyclobutandion, die primären Polymerisationsprodukte von Methyl- und Phenylketen, in Cyclobutenonol-derivate über, die ebenfalls stark sauren Charakter haben¹⁾. Es sei darauf hingewiesen, dass schon *W. Dieckmann*²⁾ vor längerer Zeit gefunden hat, dass der Ringschluss die Enolisierung stark begünstigt; weiter hat *D. Vorländer*³⁾ darauf hingewiesen, dass dadurch der saure Charakter der Enolverbindung bedeutend verstärkt wird. *Der acidifizierende Einfluss des Ringschlusses wird also bei zunehmender Spannung des Ringes vergrößert*⁴⁾, soweit man nach vorliegendem Material urteilen kann.

Überraschend ist, im Hinblick auf die *Baeyer'sche* Spannungstheorie, dass bei dem Dreiringderivat diese Umlagerung erfolgt; denn beim gesättigten Dreiring sollte die Spannung geringer sein als beim ungesättigten. Ersterer hat bekanntlich nach den Modellen eine Ablenkung jeder Kohlenstoffvalenz von $24,44^\circ$; bei letzterem muss dagegen die Spannung, d. h. die Ablenkung, jeder Valenz 30° betragen⁵⁾.

Man sollte daher denken, dass ungesättigte Dreiringe sehr wenig existenzfähig sind; und in der Tat sind bisher Cyclopropen-derivate kaum beobachtet⁶⁾. Auffallenderweise ist nun dieser

¹⁾ Vergl. B. **43**, 1085 (1920).

²⁾ Vergl. *W. Dieckmann*, B. **35**, 3201 (1902).

³⁾ *D. Vorländer*, A. **320**, 117 (1902); A. **308**, 184 (1899).

⁴⁾ Es wäre interessant, die Säurestärke analog gebauter Ringe und analog gebauter Enolverbindungen verschiedener Gliederzahl zu bestimmen und zu vergleichen.

⁵⁾ Natürlich bei Zugrundlegung des *Werner'schen* Modells.

⁶⁾ *Hembi* beschreibt in seiner Diss. Kiel 1914 ein Cyclopropenderivat folgender Formel

dessen weitere Untersuchung im Hinblick auf die Spannungstheorie grosses Interesse bieten würde. — Vergl. auch *F. Feist*, B. **26**, 750 (1893) und B. **44**, 136 (1911).

neue Cyclopropenol-carbonester ausserordentlich beständig; er kann sowohl mit verdünnten Alkalien als mit Säuren einige Zeit behandelt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Mit starken Säuren und Alkalien zersetzt er sich in der Wärme meistens in harzige Produkte; die gesuchte asymmetrische Diphenylbernsteinsäure (VIII) konnten wir bisher nicht erhalten.

Als ungesättigte Verbindung lässt sich das Cyclopropenol-derivat nach der *Paal'schen* Methode reduzieren; das Reduktionsprodukt wurde bisher noch nicht untersucht. Brom wird glatt aufgenommen und es bildet sich ein Monobromsubstitutionsprodukt folgender Formel (IX)

Brom hat also hier gerade so eingewirkt, wie es *Vorländer* bei Dimethylhydroresorcin beobachtet hat¹⁾. Entsprechend sind weiter die Dibromderivate des Diketohydrindens²⁾, ferner die Dibrombarbitursäure³⁾ gebaut.

Als Unterbromigsäureester ist der Körper sehr unbeständig und schon bei längerem Stehen zersetzt er sich unter teilweiser Rückbildung des Enolkörpers; mit Kaliumjodid reagiert er, wie die anderen Unterbromigsäureester, unter Jodausscheidung. Also auch hier sieht man die geringe Tendenz für die Bildung eines Keto-trimethylenderivates (Formel X), das man bei der Einwirkung von Brom auch hätte erwarten können.

Die Enolverbindung reagiert weiter mit Phenylhydrazin und Derivaten desselben; doch war es bis jetzt nicht möglich, die erwarteten bicyclischen Pyrazolonderivate in grösseren Mengen rein zu erhalten, da die Reaktionsprodukte in der Regel stark verschmiert sind.

¹⁾ *Vorländer* und *Kohlmann*, A. **322**, 244 (1902).

²⁾ *Zincke*, B. **20**, 3216 (1887).

³⁾ *Baeyer*, A. **127**, 229 (1863).

Benzhydryliden-äthylenoxyd-carbonester (Formel VII).

Die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers war mit viel Mühe verbunden; denn einmal zeigt er, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, eine ähnliche Farbreaktion — tiefblaue Färbung — wie das vorher beschriebene Cyclopropenolderivat, und wir meinten daher, dass beide Körper nahe verwandt sein müssten und dass vielleicht eine Keto-enol-isomerie vorläge. Doch es liess sich bei diesem neutralen Reduktionsprodukt weder eine Ketongruppe nachweisen, noch konnte es trotz vieler Versuche in die Enol-Verbindung umgelagert werden.

Das Vorliegen eines Äthylenderivates hielten wir zunächst für ganz ausgeschlossen, weil der ungesättigte Ester, wie auch eine daraus erhaltene Säure gegen Kaliumpermanganat in der Kälte völlig beständig ist und auch Brom kaum aufnimmt.

Wir fanden aber dann, dass auch β,β -Diphenyl-acrylsäure¹⁾ und ihr Ester sich ganz gleich verhalten, so dass man auch in diesem Fall die ungesättigte Äthylenverbindung nicht ohne weiteres nachweisen kann.

Das Äthylenoxydderivat lässt sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien zu einer Säure, der Benzhydryliden-brenztraubensäure (XI) verseifen. Es ist also eine Umlagerung des Äthylenoxydrings zur Carbonylgruppe bei der Verseifung erfolgt; derartige Umlagerungen sind ja häufig beobachtet worden und müssen z. B., wie schon oben erwähnt, bei der Bildung von Benzoylessigester aus Benzaldehyd und Diazoessigester in ganz analoger Weise stattfinden.

Dieses Brenztraubensäurederivat lässt sich, wie die Brenztraubensäure selbst, recht schwer verestern. Leichter wird der Ester aus dem Silbersalz der Säure mit Halogenalkyl erhalten; er ist dem Äthylenoxydderivat isomer und kann aus diesem auch durch direkte Umlagerung erhalten werden, dadurch, dass man das Äthylenoxydderivat mit Essigsäureanhydrid behandelt.

¹⁾ Vergl. *H. Rupe und E. Busolt, B. 40, 4539 (1907).*

Diese Benzhydryliden-brenztraubensäure wird genau in derselben Weise, nur schwerer, durch Alkalien gespalten, wie die von *L. Claisen*¹⁾ beschriebene Benzyliden-brenztraubensäure; das eine Spaltprodukt, das Benzophenon, lässt sich dabei leicht nachweisen, und diese Beobachtung führte zur Konstitutionsaufklärung dieser Produkte.

Das Benzophenon kann natürlich auch durch Oxydation erhalten werden, z. B. wenn man die Säure oder den Ester in Eisessiglösung mit Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydiert.

Es scheint auffallend, dass es bei den Brenztraubensäurederivaten XI und XII nicht gelingt, die Carbonylgruppe durch Ketonreagentien nachzuweisen; aber wie bei anderen α, β -ungesättigten Ketonen zeigt auch hier die Carbonylgruppe infolge der Nachbarschaft der Doppelbindung nicht mehr das normale Verhalten. Man sollte dagegen erwarten, dass Hydroxylamin usw. an die Kohlenstoffbindung angelagert wird; doch bleibt auch diese Reaktion aus, vermutlich, weil durch Substitution von zwei Phenylgruppen das β -Kohlenstoffatom nicht additionsfähig ist²⁾.

¹⁾ *Claisen*, B. 13, 2124 (1880); B. 14, 2472 (1881).

²⁾ Aus dem gleichen Grunde reagiert ja auch die Äthylenbindung nicht mit Kaliumpermanganat.

³⁾ *Harries*, A. 230, 191 (1904).

⁴⁾ Nach *Thiele* (A. 306, 192 (1899)) sollte bei α, β -ungesättigten Ketonen Addition in 1,4-Stellung eintreten, die hier wegen der Reaktionsträgheit des 4-Atoms ausbleibt.

Weitere Ketene und Diazoverbindungen.

Ausser Diazoessigester wurden noch andere Diazoverbindungen mit Diphenylketen zur Reaktion gebracht; Diphenyl- und Diphenylen-diazomethan setzen sich, wie schon früher beschrieben wurde²⁾, sehr leicht um; doch ist hier das erhaltene primäre Anlagerungsprodukt auffallend beständig. Erst bei längerem Erhitzen auf über 150° konnten wir den Stickstoff fast quantitativ abspalten. Es gelang uns aber nicht, ein krystallisiertes Reaktionsprodukt zu erhalten, auch beobachteten wir nie die Abspaltung von Kohlenoxyd; wir nehmen deshalb an, dass entgegen der früheren Formulierung (XIX ev. XIXa) Diphenyldiazomethan sich an die Carbonylgruppe des Diphenylketens angelagert hat und nicht an die Kohlenstoffdoppelbindung, denn im letzteren Fall hätte man voraussichtlich das Tetraphenylcyclopropanon erhalten sollen, das unter Kohlenoxydabspaltung in Tetraphenyläthylen übergehen müsste. Nimmt man dagegen Anlagerung an die Carbonylgruppe an, erteilt man also dem Reaktionsprodukt Formel XX, so ist eher verständlich, dass bei der Abspaltung von Stickstoff nicht krystallisierte Produkte auftreten.

¹⁾ Merkwürdigerweise bildet sich durch Einwirkung von Brom nicht direkt das Brenztraubensäurederivat XVIII; das Auftreten isomerer Ester nötigt dazu, dem ersten Bromierungsprodukt die Formel XVI zu erteilen. Das α -H-Atom im Äthylenoxydderivat muss also sehr beweglich sein.

²⁾ Staudinger, Anthes und Pfenninger, B. 49, 1939 (1916) (Diphenylderivat); Staudinger und A. Gaule, B. 49, 1959 (1916) (Diphenylderivat).

Aus Diphenylketen und Diazomethan wurde endlich ein stickstoffreies Reaktionsprodukt erhalten, dem ev. folgende Formel zukommt.

Benzoylphenyl-diazomethan und Diphenylketen endlich reagieren zum Unterschied mit den anderen Diazoverbindungen sehr trüg miteinander; nach langem Stehen kann man ein Reaktionsprodukt²⁾ aus zwei Mol. Diphenylketen und einer Mol. des Diazokörpers erhalten. Auch diese Verbindung ist noch nicht genauer untersucht.

Ausser dem Diphenylketen wurde auch das einfache Ketten mit verschiedenen Diazokörpern zur Reaktion gebracht; dabei tritt hauptsächlich mit Diazomethan sehr leicht eine Umsetzung ein. Die Reaktion, die aber zu unbeständigen Produkten führt, ist noch eingehend zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Diphenylketen und Diazoessigsäure-äthylester:

Die beiden Produkte wirken unverdünnt unter starker Erwärmung und stürmischer Stickstoffentwicklung aufeinander ein; es wurde deshalb unter Verdünnung mit Äther und Petroläther gearbeitet. In einen Kolben mit Ansatz bringt man unter Kohlendioxyd-atmosphäre eine Lösung von Diphenylketen in Äther und lässt allmählich unter Abkühlen eine ätherische Lösung von Diazoessigester zulaufen. Z. B. wurden 43,6 gr Diphenylketen in 90 cm³ absolutem Äther mit einer Lösung von 27 gr Diazoessigester in 90 cm³ abs. Äther während ca. einer Stunde bei einer Temperatur von 15—20° versetzt; dabei trat momentan heftige

¹⁾ Diese Formel kommt wohl nicht in Betracht; wegen der geringen Affinität von Stickstoff zu Sauerstoff müsste das Produkt sehr unbeständig sein.

²⁾ Ev. tritt es in geringer Menge unter den Nebenprodukten bei der Darstellung von Diphenylketen nach G. Schroeter, B. 42, 2336 (1909) auf.

Reaktion ein, die man an der starken Stickstoffentwicklung und Entfärbung der Lösung beobachten konnte. Meistens beginnt nach einiger Zeit die Krystallausscheidung, die man durch 12- bis 20-stündiges Stehen im Eiskeller vervollständigt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird von der überstehenden ätherischen Lösung abgesaugt und zur Entfernung von Harzen mit absolutem Äther gewaschen; nach teilweisem Einengen des Filtrates durch Absaugen des Äthers konnten nach Verlauf einiger Tage noch weitere Portionen von Krystallen erhalten werden. Nachdem drei- bis viermal die Lösung konzentriert worden ist, bleibt schliesslich als Rückstand nur ein schwachbraunes Harz zurück, dessen Aufarbeitung später behandelt wird.

Die ausgeschiedenen Krystalle stellen ein Gemisch der zwei oben beschriebenen Reaktionsprodukte dar, einer neutralen Substanz und einer Säure, die durch starke Eisenchloridreaktion charakterisiert ist. Die Enolverbindung ist hauptsächlich in dem zuletzt ausgefallenen Teil reichlich enthalten, da sie in Äther leichter löslich ist, als das neutrale Produkt; doch kann eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation nicht erzielt werden. Die Trennung des Enolkörpers lässt sich aber durch das übliche Verfahren --- Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung oder Natronlauge --- nur schwer durchführen, da das Natriumsalz merkwürdigerweise in Äther sehr leicht löslich ist und in Wasser bei Gegenwart von Natronlauge dagegen kaum aufgenommen wird.

Man muss deshalb die Trennung auf folgende Weise durchführen: Das Krystallgemisch wird mit verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbad erwärmt und dadurch die Enolverbindung in das in Sodalösung unlösliche Natriumsalz übergeführt; das Gemisch von neutralem Körper und Natriumsalz wird abfiltriert und dann mit warmem Wasser öfter behandelt. Darauf geht das Natriumsalz in reinem Wasser allmählich in Lösung und der ungelöste Teil wird noch mehrmals mit Sodalösung behandelt und die Extraktion mit Wasser jedesmal wiederholt. Durch Ansäuern der wässrigen Lösung kann der Diphenyl-cyclopropenolcarbonester in fast reinem Zustand gewonnen werden; der unlösliche neutrale Teil wird umkrystallisiert und stellt fast reinen Benzhydryliden-äthylenoxydcarbonester dar.

Bei dem obigen Verfahren wurden ungefähr 50% der theoretischen Ausbeute an festen Produkten erhalten. Später ergab

sich, dass es günstiger ist, statt des reinen Äthers ein Gemisch von Äther und Petroläther anzuwenden; dabei steigt die Ausbeute auf ungefähr 70%. In diesem festen Produkt wurde der Gehalt an Enolverbindung durch Titration bestimmt und festgestellt, dass ca. 70% neutraler Körper vorhanden ist und ca. 30% Enolverbindung.

Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurde die Stickstoffabspaltung gemessen; 0,568 gr Diphenylketen wurden mit 0,5 gr Diazoessigsäure-äthylester (die berechnete Menge wäre 0,33 gr) in 20 cm³ Benzol zur Reaktion gebracht und der entwickelte Stickstoff durch Kohlendioxyd in ein Azotometer übergetrieben; dabei passierte das Gas eine kleine auf -80° gekühlte Waschflasche, um Benzoldämpfe zurück zu halten. Nach fünfstündiger Reaktionsdauer wurden 72 cm³ Stickstoff bei 19° und 723 mm erhalten, entsprechend 97,8% Stickstoff.

Nebenprodukte bei der Reaktion.

30—50% des Ausgangsmaterials bleiben beim Abdampfen der ätherischen Lösung als zähes, gelbes Harz zurück; die alkoholische Lösung dieses Produktes färbt sich mit Eisenchlorid tiefblau. Es wurde auf die mannigfaltigste Weise versucht, noch krystallisierte Körper zu isolieren; z. B. wurde, wie oben bei dem Hauptreaktionsprodukt beschrieben, mit Sodalösung behandelt und dann die gebildeten Natriumsalze mit Wasser ausgezogen. So wurde eine neue Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 217° schmilzt; das Produkt färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls tiefblau und bildet ein in Wasser schwer lösliches Natrium Salz. Nach der Analyse ist der Körper aber komplizierter zusammengesetzt.

Nach langem Stehen wurde aus dem Harze durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln eine geringe Menge einer neutralen Verbindung vom Smp. 158° erhalten, die nach Analyse ein weiteres Isomeres der oben genannten Hauptreaktionsprodukte bildet; doch konnte der Körper nur in so geringer Menge gewonnen werden, dass eine genauere Untersuchung noch nicht vorgenommen wurde, ev. ist es ein polymeres Produkt.

- I. 0,1307 gr Subst. gaben 0,3688 gr CO₂ und 0,0737 gr H₂O
 II. 0,1139 gr Subst. gaben 0,3212 gr CO₂ und 0,0615 gr H₂O

C₁₈H₁₆O₃ Ber. C 77,14 H 5,71%
 Gef. „ 77,04; 76,93 „ 6,31; 6,04%

Diphenyl-cyclopropenol-carbonester (Formel IV).

Das durch Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhaltene Rohprodukt kann aus heissem Äther leicht umkrystallisiert werden und wird so in farblosen Nadeln gewonnen; in Benzol, Alkohol und Essigester ist der Körper leicht löslich. Smp. 140°.

I.	0,0810 gr Subst.	gaben 0,2294 gr CO ₂	und 0,0417 gr H ₂ O	
II.	0,1195 gr Subst.	gaben 0,3385 gr CO ₂	und 0,0630 gr H ₂ O	
	0,1148 gr Subst.	in 9,02 gr Benzol	Gefrierpunktniedrigung	0,248°
C ₁₈ H ₁₆ O ₃	Ber. C 77,14	H 5,71%	Mol.-Gew. 280	
	Gef. „ 77,24; 77,25	„ 5,76; 5,90%	„ 268	

Die Enolverbindung lässt sich als einbasische Säure mit Barytwasser und Phenolphthalein als Indicator titrieren.

0,134 gr Subst. verbrauchten 4,98 cm³ Ba(OH)₂

Äquivalentgew. Ber. 280. Gef. 269.

Das Produkt ist auffallend beständig und kann in geringer Menge unzersetzt destilliert werden; bei kurzem Kochen in Säuren und Alkalien bleibt der Körper unverändert, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr tritt Verharzung ein. Verdünnte Schwefelsäure greift den Körper nicht an; mit 50proz. Schwefelsäure tritt beim Erwärmen eine kornblumenblaue Färbung auf, mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Enolverbindung bei schwachem Erhitzen erst pfirsichrot, dann grün und schliesslich durch Zersetzung braunschwarz. Mit Ferrichlorid in methylalkoholischer Lösung tritt eine tiefblaue Färbung auf, durch die man auch Spuren der Verbindung charakterisieren kann.

Es wurde versucht, das Natriumsalz der Enolverbindung durch Behandeln mit Dimethylsulfat in einen Äther überzuführen, doch ohne Erfolg. Mit Thionylchlorid und Acetylchlorid konnten ebenfalls keine charakteristischen Reaktionsprodukte erhalten werden.

Mit Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, ebenso mit Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin tritt leicht eine Umsetzung ein; aber nur im letzten Fall wurde ein krystallisiertes Reaktionsprodukt erhalten, doch in so geringer Menge, dass auf eine Untersuchung verzichtet werden musste.

Bei längerem Kochen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung wurde eine Säure vom Smp. 125° erhalten, deren Kon-

stitution noch nicht aufgeklärt ist, die aber sicher nicht die gesuchte Diphenylbernsteinsäure darstellt.

Bei der Reduktion mit Platinmohr und Wasserstoff entstanden bei einer Reihe von Versuchen harzige Produkte; in einem Fall ein Reaktionsprodukt vom Smp. 108° , dessen Untersuchung ebenfalls aussteht; die Oxydation lieferte ebenfalls keine krystallisierten Körper.

Diphenyl-cyclopropenol-carbonester und Brom.

(Vergl. Formel IX.)

Die Enolverbindung reagiert mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff momentan unter Entfärbung des Broms und unter starker Bromwasserstoffentwicklung, und zwar wird genau eine Mol. Brom aufgenommen. 2,80 gr der Enolverbindung brauchen $10,7 \text{ cm}^3$ einer doppeltnormalen Bromlösung in Schwefelkohlenstoff; berechnet für eine Mol. der Enolverbindung 160 gr Brom, gefunden 162 gr. Aus 3 gr der Enolverbindung wurden so 2,5 gr farblose Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen zerfällt der Körper vollständig.

0,1881 gr Substanz gaben 0,4126 gr CO_2 und 0,0709 gr H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$	Ber. C	60,16	H	4,18%
	Gef. „	59,84	„	4,22%

Der Bromkörper zersetzt sich beim längeren Stehen; das Zersetzungsprodukt zeigt die Ferrichloridreaktion der unsubstituierten Verbindung, doch konnte dieselbe daraus nicht rein hergestellt werden. Als Unterbromigsäureester reagiert das Produkt leicht mit Kaliumjodidlösung unter Jodausscheidung.

Benzhydryliden-äthylenoxyd-carbonsäure-äthylester.

(Formel VII.)

Das rohe Reaktionsprodukt zeigt auch nach häufigem Behandeln mit Sodalösung und Wasser noch immer Eisenchloridreaktion, die von Spuren der Enolverbindung herrührt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther kann der Körper rein erhalten werden, und gibt dann beim Versetzen mit Ferrichlorid keine Färbung; er stellt

farblose Krystalle vom Smp. 124° dar. In Äther, Alkohol und Benzol ist der Körper leicht löslich, in Petroläther sehr schwer.

I.	0,1183 gr Subst.	gaben 0,3351 gr CO ₂ und 0,0637 gr H ₂ O
II.	0,1181 gr Subst.	gaben 0,3333 gr „ und 0,0596 gr „
III.	0,1453 gr Subst.,	9,604 gr Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0,275°
IV.	0,1189 gr Subst.,	10,560 gr Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0,217°
	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	Ber. C 77,14 H 5,71% 280
		Gef. „ 77,25; 76,97 „ 6,02; 5,64% 280; 264

Reaktionen des Esters.

Beim höheren Erhitzen zersetzt sich das Produkt völlig; Diphenylacrylsäure wurde dabei nie beobachtet.

Konzentr. Schwefelsäure ruft mit steigender Temperatur die Farben gelb, rot, violett, braun hervor. Mit ca. 50proz. Schwefelsäure entsteht eine hellblaue Lösung, ähnlich der bei der Cyclopropenolverbindung IV beobachteten.

Verhalten gegen Oxydationsmittel: Mit Chromsäure oder Natriumdichromat in Eisessig wird der Ester leicht oxydiert; beim Aufarbeiten wird ein Öl gewonnen, das reines Benzophenon darstellt. Dagegen wird der Ester von Kaliumpermanganat erst in der Hitze angegriffen und oxydiert.

Verhalten gegen Reduktionsmittel: Der Ester ist recht beständig, mit Palladiummohr nach der *Willstätter*'schen Methode konnte kein Reduktionsprodukt erhalten werden.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge entsteht zuerst das Kaliumsalz der unten beschriebenen Säure; dieses wird beim längeren Erhitzen weiter gespalten, und beim Aufarbeiten der konzentrierten Kalischmelze wird Benzophenon erhalten. Erhitzt man zu lange mit konzentriertem Kaliumhydroxyd, so kann natürlich das Benzophenon noch weiter unter Bildung von Benzoë-säure verändert werden.

Carbonyl-reagentien, wie Semicarbazid, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, wirken auch bei längerer Reaktionsdauer auf den Ester nicht ein.

Einwirkung von Acetylchlorid. (Formel XV.)

Wir liessen sowohl Essigsäureanhydrid als auch Acetylchlorid auf das Äthylenoxydderivat einwirken, in der Hoffnung, ein Diacetat des Glykols (vergl. XIV) zu erhalten. Essigsäureanhydrid bewirkt, wie nachher beschrieben, eine Umlagerung des Äthylen-

oxydderivates in den Brenztraubensäure-ester. Mit Acetylchlorid findet primär die erwartete Reaktion statt; sekundär tritt eine Lactonisierung ein und man erhält das oben erwähnte Produkt, ein β -Lacton der β -Benzhydryliden- β -oxy- α -acetoxy-propionsäure.

1 gr des Äthylenoxydderivates wird mit $\frac{1}{2}$ gr Acetylchlorid einige Tage auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss erhitzt. Das dunkel gefärbte schmierige Produkt¹⁾ konnte erst durch Aufnahme in Äther und Behandeln mit Sodalösung zur Krystallisation gebracht werden; dabei findet wohl die Lactonbildung statt. Das Produkt kann man durch Umkrystallisieren aus Äther und etwas Petroläther in farblosen Nadeln vom Smp. 111° erhalten.

I.	0,3459 gr Subst.	gaben 0,9354 gr CO_2	und 0,1504 gr H_2O
II.	0,3093 gr Subst.	gaben 0,8340 gr „	und 0,1349 gr „
	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Ber. C 73,5	H 4,7%
		Gef. „ 73,77; 73,56	„ 4,86; 4,88%

Beim höheren Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Kohlendioxydentwicklung und es bleibt ein dunkel gefärbter verharzter Rückstand. Beim Kochen mit Laugen wird das Produkt verseift, und es entsteht neben Essigsäure die nachher beschriebene, bei 207° schmelzende Benzhydryliden-brenztraubensäure. Diese Reaktion wurde quantitativ durchgeführt:

0,1738 gr Substanz wurden mit 20 cm^3 0,105-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eine halbe Stunde gekocht, dann der Überschuss der Lauge mit 0,098-n. Salzsäure zurücktitriert, Verbrauch = $9,63 \text{ cm}^3$.

Ber. 2 Säuregruppen sollten verbrauchen	$11,80 \text{ cm}^3$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$
Gef.	$11,50 \text{ cm}^3$ „

also ist quantitativ unter Abspaltung einer Acetylgruppe die Benzhydryliden-brenztraubensäure entstanden.

Benzhydryliden-brenztraubensäure.

α -Keto- γ , γ -diphenyl- Δ 2,3-propen-carbonsäure.

(Formel XI).

Diese Säure kann man aus dem Äthylenoxydderivat sowohl durch Kochen mit Salzsäure, als mit Kalilauge erhalten. Primär wird wohl das Äthylenoxydderivat in den Brenztraubensäurekörper umgelagert, und dieser nachher zur Säure verseift; eine

¹⁾ Ev. primärer Ester; vergl. Formeln im theoret. Teil.

Säure des Äthylenoxydderivates zu erhalten, gelang bisher nicht. Kocht man z. B. kurze Zeit mit konzentrierter Salzsäure, so beobachtet man, dass der feste Ester erst flüssig wird (Umlagerung), dann plötzlich wieder zur festen Säure erstarrt; die zweite Phase stellt die Verseifung des Brenztraubensäurederivates dar.

Die Säure kann durch Umkrystallisieren mit verdünntem Alkohol in weissen Krystallnadelchen vom Smp. 207° erhalten werden.

0,1609 gr Subst. gaben 0,4485 gr CO₂ und 0,0712 gr H₂O

0,1872 gr Subst. verbrauchten 7,0 cm³ 0,105-n. Ba(OH)₂

C₁₆H₁₂O₃ Ber. C 76,19 H 4,75% Äquiv.-Gew. 252

Gef. „ 76,03 „ 4,95% Äquiv.-Gew. 255

Verhalten der Säure:

Durch Natriumdichromat in Eisessig wird die Säure glatt in Benzophenon übergeführt; die gleiche Oxydation kann man in Eisessiglösung mit 30proz. Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Benzophenon wird als Spaltungsprodukt, wie oben schon gesagt, ebenfalls gewonnen, wenn man die Säure mit stärkeren Alkalien behandelt. Eine Reduktion der Säure gelang nicht. Gegen Thionylchlorid ist sie, wie die Brenztraubensäure, recht beständig; ein Säurechlorid konnte bisher nicht hergestellt werden. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin wurden keine Derivate erhalten; dagegen konnte mit Semicarbazid ein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt gewonnen werden, das aber bisher nicht untersucht werden konnte.

Es wurde vergeblich versucht, die Säure durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure unter Kohlenoxydabspaltung in die bekannte Diphenyl-acrylsäure überzuführen; wenn man die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so treten ähnliche Farbreaktionen auf, wie beim Äthylenoxydderivat; beim Versetzen der schwefelsauren Lösung mit Wasser wurde entweder die Säure unverändert zurückgewonnen, oder sie war vollständig zersetzt.

Äthylester der Benzhydryliden-brenztraubensäure.

(Formel XII.)

Dieser Ester wird durch Versetzen des Äthylenoxydderivates mit Essigsäureanhydrid erhalten; am günstigsten gewinnt man

ihn durch Behandeln des Silbersalzes der Brenztraubensäure mit Äthyljodid bei Gegenwart von Äther.

Das Brenztraubensäurederivat ist nach dem gewöhnlichen Verfahren, durch Behandeln mit Alkohol und Säure, nur schwer in den Ester überzuführen; man erhält diesen in geringer Ausbeute beim längeren Erhitzen einer alkoholischen Lösung bei Gegenwart von ziemlichen Mengen von Schwefelsäure.

Der Ester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Äther und Petroläther bei 110°.

I.	0,1649 gr Subst.	gaben 0,4645 gr CO ₂	und 0,0859 gr H ₂ O
II.	0,1858 gr Subst.	gaben 0,5239 gr „	und 0,0976 gr „
III.	0,107 gr Subst.,	16,90 gr Benzol,	Gefrierpunktserniedrigung 0,1140°
	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	Ber. C 77,14	H 5,71% Mol.-Gew. 280
		Gef. „ 76,85; 76,93	„ 5,83; 5,88% Mol.-Gew. 278

Durch Verseifen, sowohl mit Säuren als mit Alkalien, lässt sich der Ester leicht in die Säure zurück verwandeln; beim Behandeln mit Chromsäure und Eisessig erhält man Benzophenon. Gegen Kaliumpermanganat in Acetonlösung ist er dagegen recht beständig; mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin konnte auch bei längerer Einwirkung bisher kein Derivat erhalten werden; der Ester wurde in allen Fällen unverändert zurückgewonnen.

β-Benzhydryliden-α-bromäthylendioxyd-carbonsäure-äthylester.

(Formel XVI.)

Brom wirkt auf den Benzhydryliden-äthylendioxyd-carbon-ester unter Bromwasserstoffentwicklung ein; doch geht die Aufnahme nicht so rasch vor sich, wie bei dem Cyclo-propenolderivat.

5 gr des Äthylendioxydderivates in ca. 20 cm³ Äther werden mit einer Lösung von 3 gr Brom in ca. 20 cm³ Schwefelkohlenstoff allmählich versetzt; dabei entwickelt sich beim Stehen reichlich Bromwasserstoff und nach mehreren Stunden ist die Farbe des Broms verschwunden. Nach eintägigem Stehen scheiden sich farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 117° schmelzen. Aus den Mutterlaugen konnte die nachher beschriebene entsprechende Säure vom Smp. 224° erhalten werden;

bei einem Versuch entstand in geringer Menge ein neutrales Reaktionsprodukt vom Smp. 105—106^{o1}).

0,1515 gr Subst. gaben 0,3340 gr CO₂ und 0,0589 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₅ O ₃ Br	Ber. C 60,16	H 4,18%
	Gef. C 60,15	„ 4,35%

Der Ester lässt sich ausserordentlich leicht durch Erhitzen mit Säuren verseifen, so wird die nachfolgend beschriebene Säure erhalten.

β-Benzhydryliden-α-brombrenztraubensäure.

(Formel XVII.)

Diese Säure erhält man entweder durch kurzes Kochen des Esters mit konzentrierter Salzsäure oder auch mit Bromwasserstoffsäure; sie wird ferner aus der Benzhydryliden-brenztraubensäure vom Smp. 207^o durch Behandeln mit Brom unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung gebildet.

Die Säure wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, man erhält sie dann in farblosen Krystallen vom Smp. 224^o.

0,2806 gr Subst. gaben 0,5992 gr CO₂ und 0,0907 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₁ O ₃ Br	Ber. C 58,01	H 3,32%
	Gef. „ 58,25	„ 3,61%

Mit Natriumdichromat und Eisessig wird die bromierte Säure glatt in Benzophenon übergeführt.

Benzhydryliden-brombrenztraubensäure-äthylester.

(Formel XVIII.)

Dieser Ester ist aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid durch zweistündiges Kochen in Äther zu gewinnen. Er wurde auch aus dem Benzhydryliden-brenztraubensäure-ester, Smp. 110^o, (vergl. Formel XII), durch Einwirken von Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten; weisse Krystalle vom Smp. 162^o, nach dem Umkrystallisieren aus Äther.

I. 0,0693 gr Subst. gaben 0,0358 gr AgBr

II. 0,0505 gr Subst. gaben 0,0262 gr „

C ₁₈ H ₁₅ O ₃ Br	Ber. Br 22,28%
	Gef. „ 21,98; 22,08%

¹⁾ Das Produkt ist nicht untersucht.

Diphenylketen und Diazoessigsäure-methylester.

Der Versuch wurde vorgenommen, um zu sehen, ob Diazoessigsäure-methylester ev. günstigere Reaktionsprodukte liefert. Man hätte erwarten können, dass die Methylesterderivate besser krystallisieren und leichter zu trennen sind, als die aus dem Diazoessigsäure-äthylester gewonnenen Produkte; das ist aber nach bisherigen Versuchen nicht der Fall. Aus 17 gr Diphenylketen und 7 gr Diazoessigsäure-methylester in 50 cm³ absolutem Äther wurde das früher beschriebene Reaktionsprodukt erhalten, das aus einem Gemisch von Cyclopropenolverbindung und Äthylenoxydderivat bestand. Bisher wurde nur das letztere Produkt isoliert, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 145° schmilzt.

- I. 0,1538 gr Subst. gaben 0,4363 gr CO₂ und 0,0720 gr H₂O
 II. 0,2047 gr Subst. gaben 0,5759 gr „ und 0,0960 gr „
 $C_{17}H_{14}O_3$ Ber. C 76,69 H 5,26%
 Gef. „ 77,37; 76,75 „ 5,24; 5,26%

Die Produkte wurden nicht weiter untersucht; nach diesem vorläufigen Versuch bietet der Gebrauch des schwerer zugänglichen Methylesters keinen Vorteil vor dem des Äthylesters.

Andere Diazoverbindungen und Ketene.

Diphenyldiazomethan und Diphenylketen.

(Formel XX.)

Die beiden Körper wurden, wie schon früher beschrieben, in ätherischer Lösung aufeinander einwirken gelassen; dabei erhält man ein Reaktionsprodukt in gelben Krystallen vom Smp. 136°, dem möglicherweise Formel XX zukommt. Es wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen, die zeigt, dass der Körper monomolekular ist.

- 0,2568 gr Subst., 9,23 gr Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0,401°
 $C_{27}H_{20}ON_2$ Ber. Mol.-Gew. 388
 Gef. Mol.-Gew. 354

Es wurde mehrfach versucht, durch Erhitzen unter Stickstoffabspaltung charakteristische Produkte zu erhalten, doch bisher ohne Erfolg. Die Substanz zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 160—170°, und zwar wurden 54% Stickstoff abgespalten.

In kochendem Naphtalin tritt eine Stickstoffabspaltung bis zu 61% ein, während in kochendem Nitrobenzol über 90% Stickstoff ausgetrieben werden; z. B. gab 0,410 gr Substanz 25 cm³ Stickstoff bei 16° und 716 mm, entsprechend 94,5%. Kohlenoxydabspaltung konnte in keinem Fall beobachtet werden. Beim Aufarbeiten wurde in allen Fällen ein rotes Harz erhalten. Beim raschen Erhitzen kann man die Abspaltung von Diphenylketen nachweisen.

Gegen Alkalien und Säuren ist der Körper recht beständig, z. B. wird er bei längerem Kochen mit alkoholischem Natron oder mit konz. Salzsäure nicht verändert, ebenso tritt keine Reaktion mit Phenylhydrazin ein.

p-Methoxy-diphenyl-diazomethan und Diphenylketen¹⁾.

Beide Körper werden in Äther und Petroläther aufeinander einwirken gelassen; nach eintägigem Stehen wird das ausgeschiedene gelbe Reaktionsprodukt abfiltriert und aus viel Äther umkristallisiert, tiefgelbe Krystalle vom Smp. 115—116°.

0,1909 gr Subst. gaben 11,3 cm³ N₂ (17°, 718 mm)

0,1049 gr Subst. gaben 0,3016 gr CO₂.

0,1963 gr Subst. gaben 0,0924 gr H₂O

C ₂₇ H ₂₀ O ₂ N ₂	Ber.	C	80,1	H	5,26	N	6,93%
	Gef.	„	80,5	„	5,26	„	6,76%

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Diphenylketen.

2,2 gr Phenyl-benzoyl-diazomethan und 1,9 gr Diphenylketen wurden einige Tage in Kohlendioxydatmosphäre ohne Lösungsmittel aufeinander einwirken gelassen; es wurde durch Zusatz von Äther und Wasser aufgearbeitet, eine kleine Menge unverändertes Diphenylketen in Diphenylelessigsäure übergeführt. Die Hauptmenge war ein neutrales Reaktionsprodukt, das in Äther unlöslich war, durch Abfiltrieren isoliert wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester bei 174° schmolz;

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn A. Badrinus.

Ausbeute 2,3 gr = 83%. Nach der Analyse stellt der Körper ein Reaktionsprodukt aus zwei Mol. Keten und einer Mol. Diazokörper dar, dessen Konstitution bisher nicht aufgeklärt wurde.

I.	0,3212 gr Subst.	gaben 13,6 cm ³ N ₂	(18°, 729 mm)
II.	0,0935 gr Subst.	gaben 0,2825 gr CO ₂ und 0,0435 gr H ₂ O	
III.	0,1352 gr Subst.	gaben 0,4080 gr „ und 0,0602 gr „	
	C ₄₂ H ₃₀ O ₃ N ₂	Ber. N 4,59 C 82,62	H 4,92%
		Gef. „ 4,76 „ 82,42; 82,33	„ 5,20; 4,98%

Beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Abspaltung von Diphenylketen ein.

Zürich, Chemisches Institut d. Eidg. Techn. Hochschule.

Notiz über die Nitrobenzoate der drei Kresole

von

Eugen Hänggi.

(26. XI. 20.)

Im Laufe einer grösseren Arbeit, in der unter anderem kompliziert gebaute Abkömmlinge der drei Kresole dargestellt wurden, und über die später berichtet werden soll, bemerkte ich, dass zahlreiche einfache Derivate, wie sie sonst zur Charakterisierung von Phenolen gewöhnlich dargestellt werden, bei den drei Kresolen nicht bekannt waren. Dies galt insbesondere für die drei mit Phenylisocyanat zu erhaltenden Urethane sowie für die neun isomeren Nitrobenzoate. Ich habe daher diese zwölf Verbindungen dargestellt und etwas näher untersucht¹⁾, um dadurch die Identifizierung und eventuelle Reinigung der Kresole zu erleichtern.

Inzwischen sind die Phenylurethane der Kresole auch von *Weehuizen* dargestellt worden²⁾. Da sich seine Angaben mit meinen Befunden decken, beschreibe ich diese Verbindungen hier nicht mehr.

¹⁾ Die Analysenprotokolle werden, um hier Raum zu sparen, nur im Anhang meiner Diss. (Freiburg i. Ue.) mitgeteilt werden.

²⁾ R. 37, 267 (1918).