

298. Hermann Staudinger: Ketene, eine neue Körperklasse.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Inst. der Universität Strassburg i. E.]
(Eingegangen am 8. April 1905; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Verbindungen von der Constitution $R_2C:CO$ hielt man bisher für nicht existenzfähig, sondern man nahm an, dass sie sich bei ihrem Entstehen sofort polymerisirten, und zwar hatte Wedekind¹⁾ durch Entziehung von Salzsäure aus Säurechloriden mit tertiären Basen statt dieser Verbindungen in der Regel trimolekulare Polymerisationsproducte erhalten ausser beim Acetylchlorid, das ein tetramolekulares, die Dihydracetsäure, liefert. Wie nun Thiele und Balhorn²⁾ einen Repräsentanten der sonst ebenfalls unbeständigen Kohlenstoffchinone darstellen konnten, dadurch dass sie die labilen Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzten, so versuchte ich zu der Verbindung $(C_6H_5)_2C:CO$ zu gelangen. Durch Chlorwasserstoffentziehung aus dem Diphenylessigsäurechlorid analog dem Wedekind'schen Verfahren dazu zu gelangen, schien wenig aussichtsreich, da man hierbei die an sich schon stark condensierend wirkenden tertiären Basen anwenden müsste. Erfolg versprach dagegen, dem Diphenylchloroessigsäurechlorid durch Metalle Chlor zu entziehen, und ich konnte auch daraus mit Zink in ätherischer Lösung den gesuchten Körper herstellen. Die so aufgefundene Körperklasse nenne ich Ketene und zwar den einfachsten Repräsentanten $CH_2:CO$ Keten, also das von mir isolirte $(C_6H_5)_2C:CO$ Diphenylketen.

Das Diphenylketen ist als stark ungesättigte Verbindung lebhaft gefärbt; es ist sehr reactionsfähig und wird durch den Luftsauerstoff schon oxydirt. Seine Reactionen gleichen in vielen Beziehungen denen der analog zusammengesetzten Isocyansäureester, $RN:CO$; das Diphenylketen addirt wie diese Wasser, Alkohol, primäre organische Basen. Die von Wedekind erhaltenen Polymerisationsproducte der Ketene, Phloroglucinderivate, entsprechen den Cyanursäureestern. Durch Polymerisation des Diphenylketens konnte allerdings bis jetzt das Hexaphenylphloroglucin nicht erhalten werden.

Darstellung des Diphenylketens.

Das hierzu nothwendige Diphenylchloroessigsäurechlorid $(C_6H_5)_2.CCl.COCl$ wurde nach der Angabe von Bickel³⁾ dargestellt

¹⁾ Wedekind, Ann. d. Chem. 323, 246. Vergl. auch Häussermann, Diss. Tübingen 1902.

²⁾ Thiele und Balhorn, diese Berichte 37, 1463 [1905].

³⁾ Bickel, diese Berichte 22, 1538 [1889].

und durch Vacuumdestillation gereinigt. Sdp. 179—180° bei 14 mm (Oelbad 195°). Schmp. 50°.

5 g dieses Chlorids und 10 g Zinkspähne werden mit 25 ccm Aether übergossen. Nach einigen Augenblicken, am besten nach schwachem Erwärmen, tritt unter Gelbfärbung und starkem Aufkochen des Aethers eine heftige Reaction ein; nach Beendigung derselben wird noch 1¼ Stunde am Rückflusskühler gekocht; im vollständig trockenem Aether und unter trockner Kohlensäure-Atmosphäre tritt die Reaction nicht oder erst nach längerer Zeit ein; sie kann aber durch Zusatz von etwas gewöhnlichem Aether oder festem Quecksilberchlorid sofort eingeleitet werden. Aus der ätherischen Lösung, die neben dem Keten alles Zinkchlorid gelöst enthält, wird dieses durch Petrolätherzusatz (100 ccm) gefällt; nach Abdestilliren der Lösungsmittel bleibt das Keten als braunes Oel zurück; zur völligen Entfernung des Chlorzinks ist es dienlich, jetzt nochmals in ca. 30 ccm Petroläther aufzunehmen, zu filtriren und abzudestilliren. Das so gewonnene Präparat ist als »rohes Keten« zu präparativen Zwecken brauchbar. Da es aber durch den Luftsauerstoff leicht oxydirt wird, so ist es zweckmässig, die ganzen Operationen in einem geeignet zusammengestellten Apparat ganz im Kohlensäurestrom vorzunehmen.

Zur Analyse wird ein so dargestelltes rohes Keten durch Vacuumdestillation (Vorlegen eines Chlorcalcium-Rohres) gereinigt. Sdp. 146° bei 12 mm (Oelbad 160°). Im Kolben bleibt nur ein geringer Rückstand, wenn alles Chlorzink entfernt ist und Luftzutritt bei der Darstellung ausgeschlossen wird. Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Chlorzink destillirt nichts oder nur wenig über, da dann bei 140° unter Aufschäumen eine Verharzung eintritt. Das reine Keten ist eine Flüssigkeit von der Farbe einer concentrirten Kaliumdichromat-Lösung; in der Kältemischung erstarrt es zu gelben Krystallen. Unter Kohlensäureatmosphäre ist es haltbar und auch jetzt nach mehreren Wochen unverändert.

0.3992 g Sbst.: 1.2593 g CO₂, 0.1839 g H₂O. — 0.1229 g Sbst. (neues Präparat: 0.3898 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.56, H 5.19.

Gef. » 86.03, 86.50, » 5.15, 5.39.

Molgewichtsbestimmung nach Beckmann's Gefrierpunktmethode unter Kohlensäureatmosphäre.

0.6062 g Sbst. in 14.306 g Benzol T₁—T₂ = 1.107°.

C₁₄H₁₀O. Ber. 194.0. Gef. 191.4.

Reactionen des Diphenylketens.

An der Luft wird das Diphenylketen sofort dickflüssig, und durch Behandeln mit Petroläther lässt sich ein weisses unlösliches Oxy-

dationsproduct isoliren. Dasselbe wird auch beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Keten in Benzol erhalten. Seine Zusammensetzung ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

Versetzt man die ätherische Lösung des Diphenylketens¹⁾ mit Wasser, so bildet sich unter heftiger Reaction quantitativ Diphenylessigsäure. (Schmp. 145—146°).

Äquivalentgewicht: 0.2071 g Säure: 9.8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Ba(OH)₂.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. 212. Gef. 211.

Mit Aethylalkohol bildet sich Diphenylessigsäure-äthylester, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmp. 58—58½²⁾; auch aus Petroläther krystallisirt der Ester sehr gut; im Vacuum ist er destillirbar: Sdp. 178° bei 15 mm Druck. Auf Zusatz einer ätherischen Lösung von Anilin scheidet sich das Anilid aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 180°³⁾. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak bildet sich das Amid, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmp. 165°⁴⁾. Mit Phenylhydrazin bildet sich unter sehr heftiger Reaction das Phenylhydrazid; aus Alkohol krystallisirt es in feinen weissen Nadeln. Schmp. 166—167°⁵⁾; in Aether ist es schwer löslich.

Leitet man gut getrockneten Chlorwasserstoff in eine Lösung von rohem Diphenylketen in Benzol ein, so erhält man Diphenylessigsäurechlorid; es wird am besten durch Vacuumdestillation gereinigt. Sdp. 170—171° bei 16 mm Druck. Es erstarrt und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus wenig Petroläther bei 55°⁶⁾. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Leitet man dagegen Chlorwasserstoff, der noch geringe Mengen Wasser enthält, in die noch Chlorzink enthaltende ätherische Lösung von Diphenylketen ein, so erhält man den Diphenylessigsäure-äthylester. Durch Vacuumdestillation wurde er isolirt und aus Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 58—58½°. Das Destillat ist vollkommen chlorfrei.

0.1069 g Sbst.: 0.3127 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.70.

Gef. » 79.78, » 6.58.

¹⁾ Zu diesen wie den folgenden Versuchen wurde eine frisch dargestellte, noch das Zinkchlorid enthaltende Lösung benutzt.

²⁾ Symons-Zincke, Ann. d. Chem. **171**, 129. Schmp. 57—58°.

³⁾ Klingemann, Ann. d. Chem. **275**, 84. Schmp. 180°.

⁴⁾ Anschütz und Romig, Ann. d. Chem. **233**, 347. Schmp. 165—166°.

⁵⁾ Klingemann, Ann. d. Chem. **275**, 45. Schmp. 168°.

⁶⁾ Klingemann, Ann. d. Chem. **275**, 84.

Die Bildung des Esters könnte so aufzufassen sein, dass sich zuerst Säurechlorid bildet und dieses sich dann mit dem Aether bei Gegenwart von Chlorzink umsetzt unter Bildung von Ester und Chloräthan, wie es Wedekind¹⁾ und Desculé²⁾ für die Bildung von Estern aus Säurechloriden und Aethern bei Gegenwart von Metallchloriden (Aluminium-, Eisen-, Zink-Chlorid) annehmen. Bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser (Einleiten von mit Phosphorsäureanhydrid getrockneter Salzsäure) wurde aber auch in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Zinkchlorid Diphenylessigsäurechlorid erhalten. Geringe Mengen Wasser scheinen also zur Bildung des Esters nothwendig zu sein, und verursachen möglicherweise eine Spaltung des Aethers in Alkohol.

In kalter Benzollösung ist das Keten gegen Wasser viel beständiger als in ätherischer Lösung. Schüttelt man nur einen Augenblick mit Wasser, so bleibt ein grosser Theil des Ketens unverändert; erst nach 1–2 Minuten langem Schütteln mit verdünnter Salzsäure ist es völlig in Diphenyl-essigsäure-anhydrid übergegangen, ohne dass sich nachweisbare Mengen von Säure bilden. Nach Abdestilliren des Benzols kann es durch Petrolätherzusatz als weisser körniger Niederschlag abgeschieden werden. Aus Aether krystallisirt es in schönen Nadeln. Schmp. 98°. Im Vacuum ist es destillirbar. Sdp. 220–225° bei 15 mm Druck. In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, schwer löslich in kaltem Aether und Ligroïn. Gegen Alkohol ist es relativ beständig und kann sogar daraus umkrystallisirt werden. Schmp. 96–97°. Durch längeres Kochen damit entsteht Ester. Schmp. 58°.

Pyridin, Chinolin, Triäthylamin (einige Tropfen bis 1 Molgew.) bewirken bei einer Lösung von rohem Diphenylketen in Benzol keine Condensation, auch nicht beim Kochen der Lösung. Beim Aufarbeiten entstand stets, da mit verdünnter Säure geschüttelt wurde, Diphenyl-essigsäure-anhydrid, das durch Vacuumdestillation von geringen Beimischungen befreit wurde. Schmp. 98° nach dem Umkrystallisiren aus Aether.

0.1181 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1922 g Sbst.: 0.5795 g CO₂, 0.0919 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₃. Ber. C 82.69, H 5.45.
Gef. » 82.20, 82.23, » 5.34, 5.35.

Diese Versuche dürften eine Bestätigung der Auffassung Wedekind's³⁾ über die Bildung von Säureanhydriden aus Säurechloriden mit tertiären Basen und Wasser bilden; er hielt es für möglich, dass sich dabei vorübergehend die Körper R₂C:CO bilden.

¹⁾ Wedekind und Häussermann, diese Berichte 34, 2031 [1902].

²⁾ Desculé, Compt. rend. 132, 1129.

³⁾ Wedekind, diese Berichte 34, 2070 [1902].

Das Diphenylketen addirt ferner Brom, Schwefelwasserstoff, Natriummalonester; doch entsteht im letzteren Falle nach vorläufigen Untersuchungen nicht der eigentlich zu erwartende Ketodicarbonester. Keine Anlagerung trat mit Jod und Phenol ein.

Versuche mit Phenylketen.

Phenyl-chlor-essigsäurechlorid¹⁾ wurde mit Zinkspähnen in ätherischer Lösung behandelt; es trat in analoger Weise wie bei dem Diphenylketen eine heftige Reaction unter Braunfärbung ein. Das Phenylketen wurde bis jetzt nicht isolirt; seine Existenz konnte aber durch die Bildung von Phenyl-essigsäure bei Zusatz von Wasser nachgewiesen werden. Aus Petroläther krystallisirt die Säure in schönen Blättchen. Schmp. 75 – 76°.

Äquivalentgewicht:

C.1325 g Säure: 7.6 ccm Ba(OH)₂, Factor 0.1265.

C₈H₈O₂. Ber. 136. Gef. 138.

Ich werde versuchen, noch weitere Repräsentanten dieser Körperklasse darzustellen, ferner werde ich ihre Reactionen noch näher studiren.

299. H. Decker und Otto Koch: Ueber Papaveriniumbasen. III.

(Eingegangen am 13. April 1905.)

Die durch die oxydirende Spaltung der Isopapaveriniumbasen neben dem Veratrylaldehyd gewonnenen stickstoffhaltigen Basen sind als am Stickstoff alkylirte Dimethoxyisochinolone angesprochen worden^{2) 3)}. Diese Auffassung stützt sich lediglich auf die Formel der Isopapaverinbasen und auf die Analogie der in Rede stehenden Verbindungen in ihren Eigenschaften mit dem früher von dem Einen von uns dargestellten Methylisochinolon. Ein stricter Beweis für die Richtigkeit der gebrauchten Formeln stand noch aus. Unterdessen ist von Pschorr aus dem Methylmethoxyisochinolon das Benzylmethoxyisochinolon gewonnen worden, das sich vom Papaverin nur durch den Mindergehalt von zwei Methoxygruppen unterscheidet; weitere synthetische Versuche in dieser Richtung erscheinen nicht aussichtslos. Wir hielten es deshalb für geboten, die Richtigkeit der

¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von Bischoff und Walden, Ann. d. Chem. 279, 122.

²⁾ Diese Berichte 37, 520 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 37, 3397 [1904].