

Zusammenfassung.

1. Die Reduktion von Eisenoxyd durch Gemische von Wasserstoff und Wasserdampf ergab bis 500° einen scharfen Knickpunkt in der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Zusammensetzung Fe_2O_4 erreicht war. Für dieses Oxyd wurde eine einfache Darstellungsmethode angegeben.

2. Die Möglichkeit, oxydulreichere und metallfreie Präparate zu erhalten, stieg mit zunehmender Temperatur und entsprechend höheren Wassergehalten. Das dem Oxydul am nächsten kommende Produkt enthielt noch 1.5% Oxyd. Die Vorgänge bei der Reduktion lassen sich durch die Annahme fester Lösungen erklären.

3. Die Oxydation von Eisen durch Gemische von Wasserstoff und Wasserdampf ließ ebenfalls erkennen, daß die Reaktion beim Oxydul nicht Halt macht.

4. Es wurde eine Methode für vergleichende magnetische Messungen an Pulvern ausgearbeitet. Die mit ihr erhaltenen Resultate deuten ebenfalls auf das Vorhandensein fester Lösungen bei den Oxyduloxiden hin.

5. Die in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden für Eisenoxydul wurden nachgeprüft. Sie stellten sich als nicht reproduzierbar heraus.

6. Auf Grund der Experimentalergebnisse wurden einige auf dasselbe Gebiet bezügliche Arbeiten besprochen.

Charlottenburg, Eisenhüttenmännisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

211. H. Staudinger: Über Ketene.

XIX¹⁾. Über Bildung und Darstellung des Diphenylketens.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Wedekind²⁾ hat zuerst versucht, Ketene darzustellen, indem er Säurechloride mit starken, tertiären Basen behandelte. Er erhielt aber statt der einfachen Ketene nur immer Polymere derselben, wandte aber auch immer nur solche Säurechloride an, deren zugehörige Ketene nach den jetzigen Erfahrungen sehr empfindlich sind.

Läßt man dagegen starke Tertiärbasen auf solche Säurechloride einwirken, deren entsprechende Ketene sich nicht, oder nur sehr schwer, polymerisieren, so müßte man diese auch nach dem Wedekindschen Verfahren in freiem Zustand gewinnen können, und in der Tat ist so aus Diphenyl-acetylchlorid fast quantitativ Diphenylketen darzustellen:

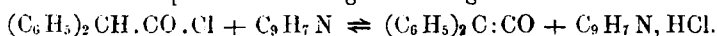


¹⁾ Vorige Mitteilung B. 44, 543 [1911].

²⁾ A. 323, 246; 378, 261.

Einer weiteren Ausdehnung war diese Methode bisher nicht fähig; so konnte das Dichlorketen aus dem Dichloracetylchlorid nicht gewonnen werden (über andere Versuche vergleiche ferner die folgenden Mitteilungen).

Unter Wasserstoff-Atmosphäre wurde zu einer Lösung von 11.5 g Diphenylacetylchlorid¹⁾ in 100 ccm absolutem Äther eine Lösung von 7.1 g Tripropylamin in 50 ccm Äther unter Kühlung zugegeben. Das salzsaure Salz der Base scheidet sich allmählich aus, und es bildet sich Diphenylketen, wodurch sich die Lösung gelb färbt. Nach eintägigem Stehen wird die Lösung vom salzsauren Salz der Base (8 g) im Wasserstoffstrom abfiltriert und in eine ätherische Anilinlösung übergedrückt. So wurden 11.8 g Diphenyl-acetanilid erhalten (ber. 14.3 g). Salzsäure ist im Filtrat nur in Spuren vorhanden, ein Zeichen, daß sie vollständig abgespalten worden ist. Unter Berücksichtigung der Verluste, die durch das Arbeiten im Wasserstoffstrom entstanden sind, kann man annehmen, daß sich das Keten quantitativ gebildet hat. Versucht man, statt des Tripropylamins das billigere Chinolin oder Chinaldin anzuwenden, so gelingt mit 1 Mol. dieser Basen die Salzsäure-Abspaltung sehr unvollkommen; offenbar besteht zwischen den Körpern ein Gleichgewicht folgender Art:



Mit überschüssigem Chinolin in Benzollösung erhält man aus Diphenylacetylchlorid, wie schon früher mitgeteilt²⁾, eine Lösung von Keten-Chinolin³⁾. Setzt man aber nachträglich dieser Lösung Petroläther in großem Überschuß zu, so fällt einmal salzsaures Chinolin aus, und weiter scheidet sich beim Stehen das Keten-Chinolin in Warzen ab. Beide Körper können durch Behandeln mit Methylalkohol getrennt werden, wobei der erste sich löst und die Keten-Base in geringer Ausbeute, aber in annähernd reinem Zustand, zurückbleibt.

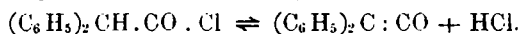
Bistrzycki und Landtwing⁴⁾ haben gezeigt, daß sich in einigen Fällen Chlorwasserstoff aus Säurechloriden auch durch einfaches Erhitzen abspalten läßt. Aber sie kamen dabei auch nicht zu freien,

¹⁾ Das Diphenylacetylchlorid wurde von Klingemann (A. **275**, 84) mittels Phosphorpentachlorid gewonnen; viel leichter läßt es sich mit Thionylchlorid darstellen. Man kocht 1 Mol. Diphenylelessigsäure mit 1½ Mol. Thionylchlorid auf dem Wasserbad, bis völlige Lösung eingetreten ist, und saugt das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum ab; das zurückbleibende, schon fast reine Säurechlorid kann durch Umkrystallisieren aus Petroläther in völlig reinem Zustand erhalten werden.

²⁾ B. **40**, 1148 [1907]. ³⁾ A. **356**, 105. ⁴⁾ B. **42**, 4720 [1909].

monomolekularen Ketenen, sondern zu trimolekularen Polymerisationsprodukten, weil die entsprechenden Ketene als Aldoketene sehr unbeständig sind.

Geht man wieder vom Diphenyl-acetylchlorid aus und erhitzt dieses auf hohe Temperatur, so kann man auch hier freies Keten erhalten; allerdings sehr wenig glatt, da einmal eine vollkommene Trennung der Salzsäure vom Keten sich nicht durchführen läßt, und bei tiefer Temperatur sich beide Körper wieder vereinigen:



Ferner erleidet das Säurechlorid noch eine andere Spaltung; es zerfällt unter Kohlenoxyd-Verlust in Diphenyl-chlor-methan, das sich weiter in Tetraphenyl-äthylen zersetzt¹⁾. Die Kohlenoxyd- und Salzsäure-Abspaltung ist schon früher von Bistrzycki beobachtet worden²⁾.

Die Spaltung des Chlorids erreicht man am besten durch Destillation unter gewöhnlichem Druck im indifferenten Gasstrom; und zwar wurde sie im Kohlenoxyd-Strom ausgeführt, um die Abspaltung dieses Gases möglichst zurückzudrängen. Die übergehenden Dämpfe sind durch das Diphenylketen orangerot gefärbt. Um die Salzsäure zu entfernen, hatte ich am absteigenden Rohr des Destillationskolbens einen seitlichen Ausatz angebracht, durch den der Gasstrom entwich, während die kondensierte, orangerote, mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit in einer Vorlage sich sammelte. Angewandt wurden 23 g Chlorid; im Destillationskolben blieben 4.5 g einer harzigen Masse zurück, die z. T. aus Tetraphenyläthylen besteht, das durch Behandeln mit Äther gewonnen werden kann, z. T. aus harzigen Produkten, wohl Zersetzungsprodukten des Diphenylketens. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, wobei 1.5 g Tetraphenyläthylen ungelöst bleiben und die ätherische Lösung unter Ausschluß von Luft in eine ätherische Anilinlösung filtriert. Aus derselben werden erhalten: 14.5 g Diphenylacetanilid und ferner durch Schütteln mit Wasser und Versetzen mit Silbernitrat 4.8 g Chlorsilber; diese Menge entspricht 9.6 g Diphenylacetanilid, so daß sich ca. 5 g Anilid aus dem Keten gebildet haben müssen. Die Menge des bei der Destillation gewonnenen freien Ketens beträgt also danach ca. 3.4 g.

¹⁾ Engler und Bethge, B. 7, 1128 [1874].

²⁾ Bistrzycki und Landtwing, B. 41, 686 [1908] Nach den Versuchen dieser Autoren spaltet Diphenylacetylchlorid beim Erhitzen nur ca. 50 % Kohlenoxyd ab, also ca. 50 % des Chlorids müßten in Keten verwandelt sein. Die quantitative Salzsäure-Abspaltung rührt einmal von der Diphenylketen-Bildung her und dann von der Zersetzung des Diphenylchlor-methans.

Durch öfteres Destillieren kann man das Keten noch weiter vom Diphenylacetylchlorid befreien und es reiner erhalten, aber nur in sehr geringer Ausbeute, da es unter Atmosphärendruck nur teilweise unzersetzt destillierbar ist.

Im Vakuum läßt sich die Spaltung des Chlorids nicht durchführen, da es dabei fast unzersetzt destilliert; Sdp. 178° bei 15 mm. Nur an der schwachen Gelbfärbung des Destillats zeigt sich eine geringe Ketenbildung.

Zur Darstellung des Diphenylketens wurde früher vom Diphenylchloressigsäurechlorid¹⁾ ausgegangen; nach dieser Methode ist vor allem reines Keten umständlich zu gewinnen. Viel vorteilhafter und billiger ist es, das Diphenylketen nach der Schroeterschen Methode²⁾ darzustellen, hauptsächlich nachdem durch das Raschigsche Verfahren das Hydrazinhydrat leicht zugänglich geworden ist. Um größere Mengen von Keten zu gewinnen, kann man die Schroetersche Methode folgendermaßen vereinfachen:

Man kann die Benzollösung des Azibenzils, die man durch Oxydation des Hydrazibenzils mit gelbem Quecksilberoxyd erhält³⁾, nach dem Abfiltrieren vom Quecksilber und Trocknen mit Chlorcalcium direkt durch Kochen in Diphenylketen überführen, ohne das Azibenzil zu isolieren, und erhält so das Keten in ca. 70 % Ausbeute, wie durch Überführen in Diphenylacetanilid nachgewiesen wurde.

Um reines Keten darzustellen, läßt man diese rohe Azibenzillösung durch einen Tropftrichter in einen auf 100° erhitzten Claisen-Kolben im Kohlensäurestrom langsam einlaufen und zersetzt so das Azibenzil unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösungsmittels. Der Rückstand kann dann direkt im Vakuum destilliert werden. Aus 100 g Hydrazibenzil wurden so 55 g Diphenylketen, entsprechend 64 % Ausbeute, erhalten. Nach der Destillation bleibt im Kolben ein dicker Rückstand, der, in heißem Eisessig aufgenommen, beim Erkalten gelbe Krystalle vom Schmp. 201° ausscheidet⁴⁾. Nach der Analyse liegt ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Diphenylketen an 1 Mol. Azibenzil vor, das noch weiter untersucht werden soll.

¹⁾ B. 38, 1735 [1905]. ²⁾ B. 42, 2345 [1909].

²⁾ Curtius und Tun, J. pr. [2] 44, 182 [1891]. B. 22, 2161 [1889].

⁴⁾ Bei einigen Versuchen wurde im Rückstand auch das dimolekulare Diphenylketen, das Tetraphenyldiketocyclobutan, aufgefunden (vergl. B. 44, 5301 [1911]).

0.1122 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1694 g Sbst.: 9.5 cem N (17°, 753 mm).

C₂₈H₃₀N₂O₂. Ber. C 80.76, H 4.81, N 6.72.

Gef. » 80.54, » 5.02, » 6.66.

212. H. Staudinger und K. Clar¹⁾: Über Ketene. XX. Versuche zur Darstellung von Chinoketenen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

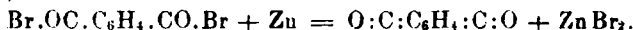
(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Eine Gruppe von Ketenen, die besonderes Interesse beanspruchen sollte, wären die den Chinonen entsprechend zusammengesetzten, die man, in Anlehnung an die Bezeichnung Aldo- und Ketoketene²⁾, Chinoketene benennen könnte:



Da die Reaktionen der Chinone sich in vielen Punkten wesentlich von denen der Aldehyde und Ketone unterscheiden, so sollte man auch bei dieser Gruppe von Ketenen auffallende Eigenschaften erwarten; ferner sollten diese Verbindungen infolge Zahl und Anordnung der Doppelbindungen tief gefärbt sein. Bisher konnten derartige Körper nicht erhalten werden³⁾; über einige Versuche zu ihrer Darstellung soll aber in Folgendem berichtet werden.

Einmal sollte aus Terephthalsäurechlorid oder -bromid durch Halogenabspaltung das einfachste Chinoketen, das Dioxo-chinodimethan, erhalten werden:



¹⁾ K. Clar, Diplomarbeit, Karlsruhe 1911.

²⁾ Staudinger und Klever, B. **41**, 906 [1908].

³⁾ H. Leuchs und A. Geserick, B. **41**, 4171 [1908]; ferner H. Leuchs und G. Theodorescu, B. **43**, 1239 [1910], erhielten aus Phloroglucin-dicarbonsäureester und Salpetersäure einen roten Körper, den sie als kompliziertes Derivat eines Chinoketens auffassen. Diese Formulierung dürfte aber nicht zutreffend sein, da man von einem Ketenderivat ganz andere Reaktionen erwarten sollte. Da die Ketene gegen Wasser, Säure und Alkohol äußerst empfindlich sind, so dürfte ein Körper der angegebenen Formulierung weder in salpetersaurer Lösung entstehen, noch sich in Alkohol oder Eisessig unverändert lösen. Bei einem Chinoketen hauptsächlich sollte man eine ganz besondere Reaktionsfähigkeit der Ketengruppe erwarten.