

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1) Tricyclisches Eksantalal $C_{11}H_{16}O$ läßt sich aus der wasserlöslichen Bisulfitverbindung in reinem Zustande erhalten; auch jetzt wurde ein bedeutendes Inkrement bei der Molekularrefraktion sowohl beim tricyclischen Eksantalal, als auch seinen Derivaten beobachtet.

2) Das ganze Verhalten der tricyclischen Santalol- bzw. Eksantalolreihe macht es wahrscheinlich, daß in dem tricyclischen System ein Vierring bzw. ein Dreiring analog jenem im Tanacetontypus vorhanden ist.

Die Versuche, einen Einblick in die Konstitution aller dieser Verbindungen zu erhalten, werden fortgesetzt, nachdem es nunmehr gelungen ist, reines tricyclisches Eksantalal usw. zu erhalten.

Berlin, den 26. April 1908.

259. H. Staudinger: Über Ketene.

9. Mitteilung¹⁾. Gefärbte Kohlenwasserstoffe aus Diphenylketen.

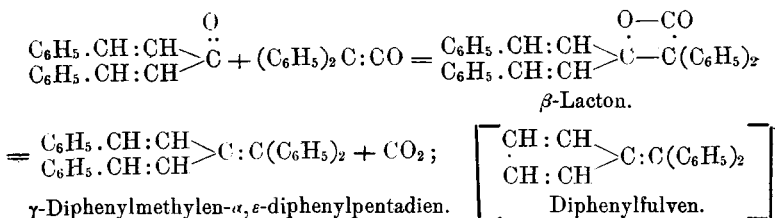
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. April 1908; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

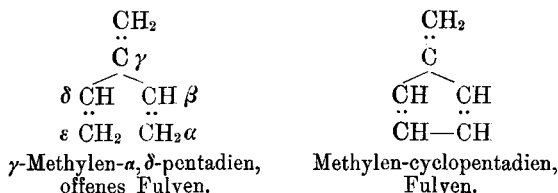
Wie in der achten Mitteilung beschrieben wurde, reagieren nur solche carbonylhaltigen Verbindungen leicht mit Ketoketenen, bei denen die Carbonylgruppe Doppelbindungen benachbart ist. Zu diesen gehören außer dem Chinon hauptsächlich das Dibenzalaceton und ähnlich konstituierte Verbindungen. Die Anlagerung von Diphenylketen an die letzteren Körper tritt in der Kälte nur langsam ein, rasch dagegen in kochendem Toluol. Die primären Produkte, die β -Lactone, konnten hier nicht isoliert werden, sondern nur ihre Zersetzungsprodukte, da die Zersetzung dieser β -Lactone²⁾ auch in der Kälte schneller vor sich geht, als ihre Bildung. Die Reaktion zwischen Dibenzalaceton und Diphenylketen verläuft z. B. unter Bildung folgenden Kohlenwasserstoffs:

¹⁾ 8. Mitteilung in diesem Heft, S. 1355; 7. Mitteilung, diese Berichte **41**, 908 [1908].

²⁾ Vergl. darüber die 8. Mitteilung.



Die so allgemein aus Ketoketenen und Dibenzalacetone und ähnlichen Verbindungen darstellbaren Kohlenwasserstoffe haben einen ähnlichen Bau in bezug auf die Lage der Doppelbindungen, wie die Fulvene¹⁾ und man kann sie deshalb als »offene Fulvene« bezeichnen. Sie leiten sich von dem γ -Methylen- α,δ -pentadien ab.



Die aus dem Diphenylketen dargestellten offenen Fulvene sind gefärbt. Ursache der Färbung ist hier, wie bei den eigentlichen Fulvenen die gekreuzte Doppelbindung²⁾. Die letzteren (z. B. das Diphenylfulven) sind aber weit stärker als die entsprechenden offenen Fulvene (z. B. das γ -Diphenylmethylen- α,ε -diphenylpentadien) gefärbt, wie ja überhaupt der Cyclopentadienring das Zustandekommen der Farbe sehr begünstigt³⁾. Bis jetzt ist erst ein zu den offenen Fulvenen gehöriger Kohlenwasserstoff⁴⁾ gefunden worden, nämlich das von v. Fellenberg⁴⁾ aus Phoron und Jodmethyl dargestellte 2.4.6-Trimethylheptatrien, das als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 55–57° bei 14 mm Druck beschrieben wird. Das einfache γ -Methylenpentadien ist danach wahrscheinlich auch farblos, und erst nach Ersetzen seiner Wasserstoffatome durch Phenylgruppen tritt Farbe auf, wie ja auch das Diphenylfulven im Vergleich zum Fulven eine starke Vertiefung der Farbe zeigt.

¹⁾ Thiele, diese Berichte **33**, 666 [1900]; Thiele und Balhorn, Ann. d. Chem. **348**, 1.

²⁾ Thiele, diese Berichte **33**, 666 [1900]; Kauffmann, Konstitution und Farbe (Ahrenssche Samml.), Bd. IX, S. 280.

³⁾ Abgesehen natürlich vom Tetraphenyläthylen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen, die zu den offenen Fulvenen eine analoge Beziehung haben. wie das Dibiphenyläthylen zu den Fulvenen.

⁴⁾ Th. von Fellenberg, diese Berichte **37**, 3580 [1904].

Die offenen Fulvene¹⁾ sind autoxydabel, aber viel schwächer als die Ringfulvene²⁾. Das primäre Sauerstoff-Anlagerungsprodukt des γ -Diphenylmethylen-diphenylpentadiens war nicht darzustellen, wie auch bei der Autoxydation des Diphenylfulvens die Isolierung des Superoxyds³⁾ nicht möglich war. Durch Aluminiumamalgam läßt sich das γ -Diphenylmethylen-diphenylpentadien nicht reduzieren, übereinstimmend mit der Beobachtung Thieles³⁾, daß nur die Kohlenwasserstoffe, die einen Cyclopentadienring enthalten, durch Aluminiumamalgam reduzierbar sind.

Zu den Verbindungen, die ebenso wie Dibenzalaceton mit Diphenylketen reagieren, gehören das *p*-Dichlor-dibenzalaceton, das Dianisal-aceton und Dicinnamyliden-aceton. Dagegen tritt unter gleichen Bedingungen, wie bei diesen Ketonen, bei Phoron, bei dem Ketopentadien-dicarbonsäure-dimethylester und -diäthylester⁴⁾ keine Reaktion ein; erst beim Erhitzen der Verbindungen mit Diphenylketen ohne Lösungsmittel zeigt sich bei höherer Temperatur (150—180°) eine schwache Reaktion. Die Darstellung von ähnlich wie die offenen Fulvene konstituierten Verbindungen gelang aber nicht.

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang: Dieselben Verbindungen, welche die hauptsächlich von v. Baeyer⁵⁾ und Vorländer⁶⁾ untersuchten gefärbten Halogenwasserstoff-Additionsprodukte liefern können, reagieren mit Diphenylketen, haben also eine reaktionsfähige Carbonylgruppe, während die anderen, die keine halochromen Salze bilden, sich auch nicht mit Diphenylketen verbinden. Nach v. Baeyer und Villiger⁷⁾ beruht ja übereinstimmend hiermit die Bildung dieser gefärbten Salzsäure-Reaktionsprodukte auf einer besonderen Reaktionsfähigkeit der C:O-Gruppe, speziell des O-Atoms⁸⁾. Vorländer dagegen kommt zu einer anderen Auffassung über die Konstitution dieser Produkte, u. a. deshalb, weil er annimmt, daß die Carbonylgruppe durch die benachbarten Kohlenstoffbindungen in ihrer Reaktionsfähigkeit be-

¹⁾ Über die Autoxydation des Trimethylheptatriens hat von Fellenberg keine Angaben gemacht.

²⁾ Engler und Frankenstein, diese Berichte **34**, 2933 [1901].

³⁾ Thiele, Ann. d. Chem. **347**, 249.

⁴⁾ Straus, diese Berichte **37**, 3293 [1904].

⁵⁾ von Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1189 [1902]; **38**, 582 [1905].

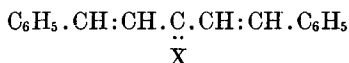
⁶⁾ Vorländer und Mumme, diese Berichte **36**, 1470 [1903] und folgende Arbeiten.

⁷⁾ von Baeyer und Villiger, l. c.; vergl. auch Straus, diese Berichte **37**, 3277 [1904] und folgende Arbeiten.

⁸⁾ Die Verbindung des gegenüber Sauerstoff sehr reaktionsfähigen Diphenylketens mit der C:O-Gruppe kann zuerst an dem O-Atom erfolgen.

deutend geschwächt¹⁾ sei und deshalb nicht in Reaktion treten könne; mit dieser Auffassung steht die erwähnte Tatsache nicht in Einklang, daß gerade die Carbonylgruppe des Dibenzalacetons gegenüber Diphenylketen so besonders reaktionsfähig ist.

Daß ferner das System



allein nicht fähig ist, halochrome Salze zu liefern, daß vielmehr die C:O-Gruppe dazu nötig ist²⁾, zeigt sich daraus, daß das γ -Diphenylmethylen-diphenylpentadien keine gefärbten Halogenwasserstoff-Additionsprodukte bildet.

Experimenteller Teil.

Darstellung von γ -Diphenylmethylen- α,ϵ -diphenylpentadien,



24 g Dibenzalacetone (1 Mol.) werden mit 100 ccm einer $\frac{1}{1-n}$. Toluollösung von Diphenylketen (1 Mol.) am Rückflußkühler im Wasserstoffstrom gekocht; dabei tritt starke Kohlensäureentwicklung ein, die ca. 4 Stunden anhält. Nach 6-stündigem Kochen wird erkalten lassen, der sich in gelben Nadeln ausscheidende Kohlenwasserstoff abfiltriert (21 g); durch Eindampfen der dunkelbraunen Mutterlauge sind noch weitere 3 g zu gewinnen. Ausbeute insgesamt 62 %³⁾. Sonst enthält die Mutterlauge außer Dibenzalacetone nur schmierige Produkte.

Einfacher und fast quantitativ erhält man den Kohlenwasserstoff durch Zusammenschmelzen von Dibenzalacetone und Diphenylketen-Chinolin, das sich dabei wie freies Diphenylketen verhält.

5.17 g Diphenylketen-Chinolin (= 2 Mol. Ketene) reagieren mit 4.8 g Dibenzalacetone (= 2 Mol.) beim Erhitzen auf 120° (im Wasserstoffstrom) unter starker Kohlensäureentwicklung. Der gesuchte Körper bleibt nach Auskochen der dunkel gefärbten Schmelze mit etwas Äther zur Entfernung des Chinolins fast rein zurück. (Ausbeute 8 g).

¹⁾ Vorländer und Mumme, diese Berichte **36**, 1470 [1903]; Vorländer, Ann. d. Chem. **341**, 3.

²⁾ Vergl. Hantzsch und Benstorff, Ann. d. Chem. **349**, 13; Rosenheim und Levy, diese Berichte **37**, 3662 [1904].

³⁾ Die schlechten Ausbeuten sind vielleicht auf eine Oxydation des Diphenylketens bei seiner Darstellung und beim Umfüllen usw. zurückzuführen.

Zur Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäuremenge wird diese in einem Kaliapparat aufgefangen, nachdem sie zuvor, zur Absorption von mitgerissenem Chinolin, durch ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet war. 1.1138 g Dibenzalacetone werden mit 2 g Diphenylketen-Chinolin eine Stunde auf 134° (Bad von siedendem Äthylbromid) unter Durchleiten von Wasserstoff erhitzt. Menge der Kohlensäure 0.2086 g = 97.4 % der Theorie.

Das γ -Diphenylmethylen-diphenyl-pentadien ist in Chloroform leicht löslich, in Alkohol, Äther, Petroläther fast unlöslich. In heißem Eisessig, Aceton, Essigester löst es sich zu gelb gefärbten Lösungen und scheidet sich beim Abkühlen in schwefelgelben Nadeln (aus Essigester bis 1 cm lang) wieder aus. (Schmp. 173—174°). Aus Benzol krystallisiert es mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol in hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei 130° unter Verlust von Benzol wieder schwefelgelb werden.

0.3339 g Sbst. verlieren nach 3-stündigem Erhitzen auf 130° 0.0310 g Benzol.
0.4290 » » » » » » » » 130° 0.0400 » » .

Für $\frac{1}{2}$ Mol. C_6H_6 . Ber. 9.22 Verlust. Gef. 9.28, 9.32.

Zur Analyse muß der Kohlenwasserstoff in Kohlensäureatmosphäre umkrystallisiert werden, da seine Lösungen an der Luft Sauerstoff aufnehmen und der auskrystallisierte Körper dann einen Sauerstoffgehalt von 1—2 % hat. Der feste Kohlenwasserstoff ist dagegen kaum autoxydabel und auch bei 10-stündigem Erhitzen an der Luft auf 130° gewichtskonstant.

0.1356 g Sbst.: 0.4649 g CO_2 , 0.0754 g H_2O .

$C_{30}H_{24}$. Ber. C 93.70, H 6.30.

Gef. » 93.50, » 6.22.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmanns Gefrierpunktmethode in Nitrobenzol:

0.2162 g Sbst. in 10 ccm Nitrobenzol: $T_1 - T_2 = 0.355^\circ$.

$C_{30}H_{24}$. Ber. 384. Gef. 363.

Reaktionen des γ -Diphenylmethylen- α, ϵ -diphenyl-pentadiens.

Bei mehrtägigem Kochen in Benzollösung unter Luftzutritt wird der Kohlenwasserstoff zum größten Teil in schmierige Produkte verwandelt. Beim Schütteln einer Benzollösung mit Luft in der Kälte erfolgt die Einwirkung von Sauerstoff nur sehr langsam. Dabei scheidet sich kein Superoxyd ab. Beim Überleiten von trockner Salzsäure oder Bromwasserstoff über gepulverten Kohlenwasserstoff tritt keine Färbung auf. Ebenso färbt sich seine Eisessiglösung beim Einleiten dieser Gase nicht; ein Anlagerungsprodukt konnte ich hier,

wie auch bei Versuchen in Chloroformlösung, nicht isolieren. Beim Aufarbeiten wurden neben unverändertem Ausgangsmaterial nicht kristallisierbare Massen erhalten.

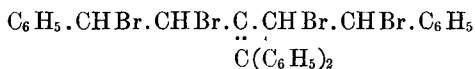
Eine Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs lagert in Chloroform gelöstes Brom momentan an und zwar genau 4 Atome; ein Überschuß von Brom wird auch beim längeren Stehen nicht mehr entfärbt. Durch Abdampfen der Lösung im Vakuum wird das Tetrabromid als weißes, schweres Krystallpulver gewonnen. In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, in Alkohol, Äther, Eisessig unlöslich. Bei längerem Kochen mit Alkohol oder Eisessig zersetzt es sich unter Bromwasserstoff-Abspaltung. Beim Umkrystallisieren aus einer Mischung von Chloroform und Äther erhält man farblose Tafeln, die sich bei 165° dunkel färben und bei 168½—169° schmelzen.

0.2428 g Sbst.: 0.4556 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.3082 g Sbst.: 0.3318 g AgBr.

C₃₀H₂₄Br₄. Ber. C 51.14, H 3.44, Br 45.43.

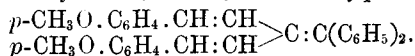
Gef. » 51.17, » 3.48, » 45.49.

Das Bromid hat wahrscheinlich folgende Zusammensetzung, die analog der des Dibenzalacetone-tetrabromids ist:



Es ist nämlich nicht wahrscheinlich, daß die $\text{C} > \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe in Reaktion tritt, da ja auch Tetraphenyläthylen nicht mehr Brom addiert¹⁾. Zur definitiven Aufklärung der Konstitution wurde eine Oxydation des Tetrabromids mit Ozon nach der Harriesschen Methode versucht²⁾. Trocknes Ozon wirkt auf eine Chloroformlösung des Bromids auch bei längerem Durchleiten nicht ein, feuchtes erst nach primärer Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von harzigen Körpern und Benzaldehyd. Kaliumpermanganat in Acetonlösung reagiert nicht mit dem Bromid. Ebenso mißlang eine Synthese desselben aus Dibenzalacetone-tetrabromid und Diphenylketen, weil bei diesem Keton die Carbonylgruppe nicht reagiert.

γ -Diphenylmethylen- α, ϵ -bis-*p*-methoxyphenyl-pentadien,



Darstellung analog nach voriger Vorschrift: aus *p*-Dianisal-aceton mit Diphenylketen in Toluollösung oder mit Diphenylketen-Chinolin

¹⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **296**, 263.

²⁾ Harries, Ann. d. Chem. **343**, 311.

ohne Lösungsmittel. Die Löslichkeit des Körpers ist die gleiche, wie die des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs, nur krystallisiert er ohne Krystallbenzol. Er ist schwächer wie das γ -Diphenylmethylen- α,ϵ -diphenylpentadien gefärbt, aus Benzol krystallisiert er in schwach gelben, grünlich fluoreszierenden Nadeln, die beim Erhitzen auf 130° schwefelgelb wurden. Seine Lösungen sind hellgelb.

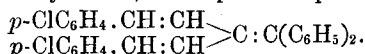
Schmp. $176.5-177.5^\circ$ nach dem Umkrystallisieren aus Benzol im Kohlensäurestrom.

0.1404 g Sbst.: 0.4457 g CO_2 , 0.0814 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber. C 86.48, H 6.35.

Gef. » 86.51, » 6.48.

γ -Diphenylmethylen- α,ϵ -bis- p -chlorphenyl-pentadien,

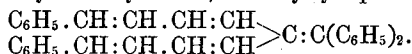


Darstellung analog der des ersten Körpers aus p -Dichlordibenzal-aceton. Löslichkeit und Farbe fast ebenso wie bei dem vorigen. Schmp. $195.5-196.5^\circ$ aus Benzol. Er krystallisiert auch ohne Krystallbenzol.

0.3900 g Sbst.: 0.2418 g AgCl .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$. Ber. Cl 15.80. Gef. Cl 15.28.

γ -Diphenylmethylen- α,ϵ -distyryl-pentadien,



Darstellung aus Dicinnamylidenaceton und Diphenylketen in Toluollösung. Der in Toluol leicht lösliche Kohlenwasserstoff krystallisiert beim Erkalten nicht aus, sondern man erhält ihn erst nach dem Abdunsten des Lösungsmittels beim Behandeln des schmierigen Rückstandes mit Eisessig, wobei er als gelbe Krystallmasse zurückbleibt.

Der Kohlenwasserstoff ist leichter löslich als die vorigen Körper. Aus Eisessig oder wenig Essigester erhält man ihn in goldgelben Nadeln¹⁾, die bei $150-151^\circ$ zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen. Aus wenig Benzol krystallisiert er in kompakten, glänzend gelben Prismen, die $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol enthalten.

I. 0.5522 g Sbst. verloren nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 130° 0.1224 g C_6H_6 (dabei ist geringe Zersetzung der Substanz eingetreten). — II. 0.5518 g Sbst. verloren nach 4-stündigem Erhitzen auf 90° im Vakuum 0.1174 g C_6H_6 .

1 Mol. C_6H_6 . Ber. 15.16, $1\frac{1}{2}$ Mol. 21.17, 2 Mol. 26.36 Verlust.

Gef. I. 22.21, II. 21.27 Gewichtsverlust.

0.1316 g Sbst.: 0.4512 g CO_2 , 0.0768 g H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}$. Ber. C 93.53, H 6.47.

Gef. » 93.50, » 6.53.

¹⁾ Auch hier ist das Umkrystallisieren in CO_2 -Atmosphäre vorzunehmen.

Versuche zur Darstellung von β -Lactonen.

In Lösungen von Dibenzalacetone, *p*-Dichlordibenzalacetone, Dianisalacetone, Dicinnamylidenacetone in Benzol oder Chloroform wurde eine $\frac{1}{2}$ -n. Lösung von Diphenylketen in Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Konzentration der Lösungsmittel wurde so gewählt, daß das angewandte Keton in Lösung blieb. Nach 14-tägigem Stehen unter Kohlensäure-Atmosphäre hatte sich bei keinem der Versuche ein β -Lacton ausgeschieden. Nach Entfernen der Lösungsmittel, in der Kälte durch Evakuieren wurden die in guter Ausbeute gebildeten γ -Methylenpentadiene erhalten, β -Lactone waren dagegen nicht nachzuweisen.

Versuche mit Phoron, Ketopentadien-dicarbon säure- dimethylester und -diäthylester.

In kochender Toluollösung reagiert Diphenylketen mit keinem dieser Körper. Beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin im Wasserstoffstrom tritt bei Ketopentadiendicarbonyldimethylester bis 140—150°, bei dem Äthylester bis 150—160°, bei dem Phoron bis 180—190° Reaktion ein, wie man an der Kohlensäureentwicklung (vorgelegtes U-Rohr mit Barytwasser) beobachten kann. Ein krystallisiertes Produkt konnte ich aber bei keinem der Versuche erhalten.

260. Johanna Maas und J. Sand: Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. April 1908.)

Die Elektroreduktion von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lösung¹⁾ ²⁾ liefert neben Verbindungen mit fünfwertigem Molybdän complexe Salze, die auf ein Molybdänatom sechs Rhodangruppen in sehr fester Bindung enthalten. Die analytische Untersuchung dieser Hexarhodanatoreihe ist nun zum Abschlusse gebracht, und wir wollen in den folgenden Zeilen, frühere Angaben stellenweise berichtend, unsere letzten experimentellen Resultate zusammenstellen. Gleichzeitig sei unsere Auffassung über die Konstitution dieser Salzklasse wiedergegeben.

Wird eine Lösung von Ammoniummolybdat und Rhodanammonium in Salzsäure an Platinkathoden reduziert, so scheiden sich aus der reduzierten Lösung bei längerem Stehen in der Kälte gelbe Kry-

¹⁾ J. Sand und O. Burger, diese Berichte **38**, 3384 [1905]; **39**, 1761 [1906].

²⁾ J. Sand und J. Maas, diese Berichte **40**, 4504 [1907].