

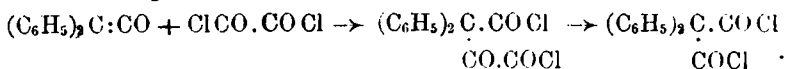
4. H. Staudinger, O. Göhring und M. Schöller:
Ketene, XXV¹⁾.

Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Diphenylketen.

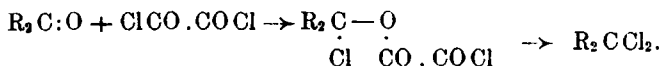
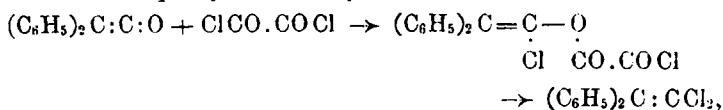
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. November 1913.)

Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Ketengruppe war es von Interesse, ihre Umsetzung mit Säurechloriden kennen zu lernen, und wir wählten dazu das leicht zugängliche Diphenylketen. Die Anlagerung von Säurehaloiden an Äthylen-Bindungen ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden; dagegen in einigen Fällen die an das Carbonyl. Z. B. treten Phosgen, besonders leicht Oxalylchlorid, mit einer Reihe von Aldehyden und Ketonen in Reaktion²⁾. Beide Säurehaloide wirken auch auf Diphenylketen ein; das Oxalylchlorid auch hier sehr leicht, Phosgen erst bei höherer Temperatur³⁾. In beiden Fällen entsteht Diphenyl-malonylchlorid. Also ist hier, wie in allen andern Fällen⁴⁾, die Kohlenstoff-Doppelbindung der Ketengruppe in Reaktion getreten:



Wäre die Addition der Säurehaloide an dem Carbonyl erfolgt, so hätte sich Diphenyl-dichloräthylen bilden sollen:



Ebenso lagert sich auch Oxalylbromid an, wobei man Diphenyl-malonylbromid erhält; ferner Äthyl-oxalsäurechlorid, das sich mit dem Keten zu Diphenyl-malonestersäure-chlorid verbindet. Durch Anlagerung von Chlor-kohlensäureester sollte

¹⁾ Vorige Mitteilung B. 46, 3539 [1913].

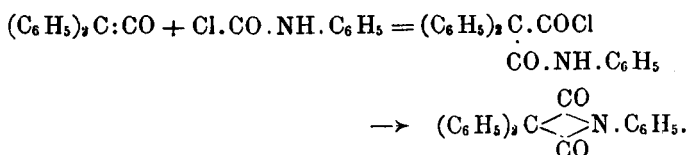
²⁾ Staudinger, B. 42, 3966 [1909].

³⁾ Diese Beobachtungen stimmen nicht mit den Ausführungen überein, die in einer früheren Arbeit (B. 46, 1417 [1913]) über die Reaktionen der Säurehaloide gemacht wurden. Danach sollte sich Oxalylchlorid, das am ungesättigten Carbonyl das Chlor sehr fest gebunden hält, an Diphenylketen viel weniger leicht anlagern, als das Phosgen mit dem relativ gesättigten Carbonyl.

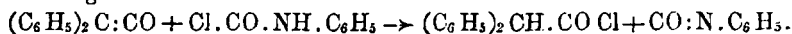
⁴⁾ Vergl. »Die Ketene« (Verlag Ferd. Encke), S. 130 u. 132.

man dasselbe Produkt erhalten; aber hier tritt merkwürdigerweise Polymerisation des Diphenylketens ein. Und zwar entsteht ein andres Polymeres, als beim Erhitzen des Diphenylketen-Chinolins; es bildet sich ein dimolekulares Produkt vom Schmp. 188°, das nicht Tetraphenyl-diketo-cyclobutan ist¹⁾.

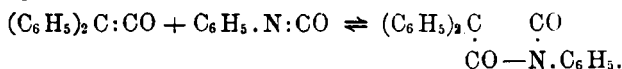
Das Oxanilsäure-chlorid, ebenso das Phenyl-harnstoff-chlorid hätten sich an Diphenylketen in ganz analoger Weise anlagern sollen unter Bildung von Diphenyl-malonanilsäurechlorid, einem Körper, der leicht in Diphenyl-malonsäurephenylimid hätte übergehen können:



Hierbei konnte aber dieses Vierringderivat nicht gefaßt werden. Beim ersten Chlorid verläuft die Reaktion kompliziert, beim zweiten wie folgt:



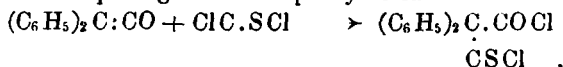
Das Diphenyl-malonsäurephenylimid ist jedoch auf andre Weise zu erhalten: nämlich durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diphenylketen:



Dieser Vierring ist im Vergleich zu den Malonsäure-anhydriden außerordentlich beständig; geradeso wie der β -Lactam-Ring viel weniger leicht aufgespalten wird als der β -Lacton-Ring²⁾. Erst bei ganz hoher Temperatur zerfällt das Imid wieder unter Zurückbildung der Komponenteu; es erleidet also einen ähnlichen Zerfall wie die Malonsäure-anhydride³⁾.

Andre Säurehaloide lagern sich nicht in analoger Weise, wie die erst beschriebenen, an das Keten an.

Merkwürdigerweise gelingt z. B. die Darstellung eines Thiosäure-chlorids aus Thiophosgen und Diphenylketen:



nicht; es tritt keine Anlagerung ein, in der Wärme wird allmählich das Keten verharzt.

¹⁾ B. 44, 530 [1911].

²⁾ Staudinger, B. 44, 525 [1911].

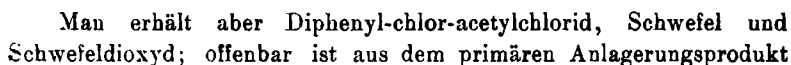
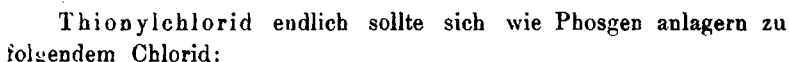
³⁾ Staudinger und E. Ott, B. 41, 2208 [1908].

$$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CO} + \text{CH}_3\cdot\text{COCl} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{COCl} + \text{CO}\cdot\text{CH}_3$$

Eine gleiche Umsetzung findet auch bei Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf Diphenylketen statt.

Bromacetyl bromid, Phthalylchlorid, Jodcyan, ferner Triphenylchloromethan, bei welchem man wegen der großen Beweglichkeit des Chloratoms eine besonders leichte Addition an das Keten hätte erwarten können, führten dagegen zu harzigen Reaktionsprodukten, die nicht näher zu charakterisieren waren.

Aus Sulfurylchlorid und Diphenylketen entsteht ebenfalls Diphenyl-chlor-acetylchlorid; entweder hat Sulfurylchlorid in bekannter Weise chlorierend gewirkt, es kann sich aber auch primär folgendermaßen angelagert haben:



¹⁾ A. 356, 70 [1907].

SO abgespalten worden, welches, wie schon in einer Reihe von Fällen beobachtet worden ist¹⁾, nicht frei existiert, sondern in SO₂ und S zerfällt.

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung. Um die Säurehaloide mit dem Keten unter Luftausschluß in Reaktion zu bringen, wurde Diphenylketen und ebenso das Säurehaloid in Reagensgläsern eingeschmolzen und diese in Bombenröhren gebracht. Letztere werden zu einer Capillare ausgezogen, evakuiert, mit Kohlensäure gefüllt und darauf zugschmolzen. Die beiden Reagensröhren werden dann durch Schütteln zertrümmert und das Reaktionsgemisch erst einen Tag in der Kälte stehen gelassen, und wenn danach noch keine Reaktion eingetreten ist, längere Zeit auf dem Wasserbade oder im Bombenofen erhitzt.

Diphenylketen + Oxalylchlorid.

Angewandt 4.8 g Diphenylketen, 3.9 g Oxalylchlorid.

Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein; nach 1-stündigem Stehen wird noch, um die Reaktion zu beenden, einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Diphenyl-malonylchlorid kann durch Destillation im Vakuum von geringen Mengen Schmierien befreit werden. Sdp. 183—184° bei 13 mm.

Das schwach gelbe Destillat erstarrt zu farblosen Krystallen, die aus wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Schmp. 51½—52½°. Ausbeute 84%. Die Mischprobe mit Diphenylchlor-essigsäurechlorid (Schmp. 50°) ergab eine starke Depression des Schmelzpunktes.

I. 0.1254 g Sbst.: 0.2813 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — II. 0.1080 g Sbst.: 0.2429 g CO₂, 0.0388 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂(Cl₂). Ber. C 61.43, H 3.41.
Gef. » 61.18, 61.34, » 3.35, 3.65.

Zur Charakterisierung wurde das Chlorid in das Diphenyl-malonsäuredianilid verwandelt; weiße Krystalle vom Schmp. 187—188° aus Alkohol.

0.2015 g Sbst.: 12.1 ccm N (18°, 755 mm).

C₂₇H₂₂O₂N₂. Ber. N 6.93. Gef. N 6.99.

Ferner wurde durch Kochen des Chlorids mit Methylalkohol der Diphenyl-malonsäure-dimethylester hergestellt, der aus Methylalkohol in kompakten Krystallen vom Schmp. 94—95° krystallisiert.

0.1374 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.71, » 5.87.

¹⁾ Besson, C. r. **122**, 322; **123**, 884.

Das Diphenyl-malonylchlorid wird von Wasser äußerst langsam angegriffen; die Phenylgruppen führen also eine große Beständigkeit des Chlorids herbei, gerade so, wie durch Einführung von Phenylen in das Acetylchlorid dessen Reaktionsfähigkeit stark herabgedrückt wird, so daß wir beim Diphenyl-acetylchlorid einen schon recht beständigen, beim Triphenyl-acetylchlorid¹⁾ aber einen völlig reaktionsträgen Körper vor uns haben.

Verseift man das Chlorid mit Natronlauge in alkoholischer Lösung, so kann man Diphenyl-malonsäure in der Wärme sowohl wie auch in der Kälte nicht erhalten, sondern es entsteht Diphenyl-essigsäure; es ist also anzunehmen, daß die Diphenyl-malonsäure infolge der beiden Phenylgruppen leicht unter Kohlensäureabspaltung zerfällt.

Diphenylketen + Phosgen.

Phosgen lagert sich in der Kälte nicht an Diphenylketen an; wohl aber tritt Reaktion ein, wenn man das Ketten mit Phosgen mehrere Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Diphenyl-malonylchlorid wurde auch hier durch Vakuumdestillation isoliert.

Diphenylketen + Oxalylbromid.

Angewandt 7.1 g Diphenylketen, 7.5 g Oxalylbromid. Es tritt schon in der Kälte Reaktion unter Erwärmen ein; um sie zu Ende zu führen, wurde noch 1 Tag auf 100° erhitzt. Die Reaktionsmasse erstarrt beim Öffnen der Bombe. Es entweicht dabei Kohlenoxyd; die Bildung von Bromphosgen ist am Geruch zu beobachten. Durch Aufnehmen in absolutem Äther wurde das entstandene Diphenyl-malonylbromid von etwas braunroten Harzen getrennt, dann aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Ausbeute 6.8 g. Schmp. 88—90°.

0.2937 g Sbst.: 0.5101 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.4156 g Sbst.: 0.4073 g Ag Br.

C₁₅H₁₀O₂Br₂. Ber. C 47.15, H 2.62, Br 41.85.

Gef. » 47.37, » 2.77, » 41.71.

Das Diphenyl-malonylbromid wurde zur Charakterisierung in das Diphenyl-malonsäure-dianilid (Schmp. 187—188°) übergeführt.

Diphenylketen + Äthyl-oxalsäurechlorid.

Angewandt 6.5 g Diphenylketen, 6.5 g Äthyl-oxalsäurechlorid (1 Mol. = 4.5 g). In der Kälte tritt keine Reaktion ein; beim Er-

¹⁾ Schmidlin, B. 41, 442 [1908]. Bistrzycki und Landtwing, B. 41, 687 [1908].

hitzen auf 100° ist dagegen schon nach 2 Stunden das Diphenylketen fast völlig in Reaktion getreten, wie man an der Entfärbung wahrnehmen kann. Nach 12-stündigem Erhitzen wird aufgearbeitet; beim Öffnen der Bombe entweicht Kohlenoxyd. Nach Entfernen des überschüssigen Äthyl-oxalsäurechlorids im Vakuum erstarrt die Reaktionsmasse. Die Krystalle werden aus Petroläther umkrystallisiert und so das Diphenyl-malonäthylestersäure-chlorid in einer Ausbeute von 5.1 g erhalten. Schmp. 74—75° aus Petroläther.

0.2144 g Sbst.: 0.5289 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 0.0790 g AgCl.

C₁₇H₁₅O₃Cl. Ber. C 67.49, H 4.99, Cl 11.72

Gef. » 67.28, » 4.87, » 11.77.

Diphenylketen + Chlor-kohlensäureester.

Angewandt 7.9 g Diphenylketen und 4.4 g Chlor-kohlensäureester. In der Kälte tritt keine merkbare Reaktion ein. Beim Erhitzen auf 100° scheiden sich nach 4 Tagen beim Erkalten hellgelbe Krystalle aus, die von einem Harz eingeschlossen sind. Durch Extrahieren mit Äther wird dieses entfernt und so 1.8 g Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 187—188° schmelzen und nach einer Mischprobe mit dem schon früher kurz beschriebenen¹⁾ dimolekularen Polymerisationsprodukt des Diphenylketens identisch sind, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Diphenylketen + Oxanilsäure-chlorid.

Angewandt 7.9 g Diphenylketen und 12 g Oxanilsäure-chlorid (1 Mol. = 10 g). Beim Erhitzen auf 100° schmilzt die Masse zusammen; nach 2 Tagen wurde die Bombe geöffnet, wobei eine große Menge Salzsäuregas entwich; aus dem dunkelbraunen Reaktionsprodukt konnte mit Petroläther etwas Diphenyl-acetylchlorid extrahiert werden. In dem in Petroläther unlöslichen Teil befand sich neben Harzen Oxanilid (ca. 1.5 g) und etwas Diphenyl-harnstoff.

Diphenyl-malonsäure-phenylimid konnte unter den Reaktionsprodukten dagegen nicht nachgewiesen werden.

Diphenylketen + Phenyl-harnstoffchlorid.

Diphenylketen (7 g) und Phenyl-harnstoffchlorid (5.8 g) wirken bei ca. eintägigem Erhitzen im Bombenrohr auf 100° auf einander ein unter Bildung von Phenyl-isocyanat und Diphenyl-acetylchlorid, die durch Destillation im Vakuum von einander getrennt werden

¹⁾ A. 384, 110 [1911].

konnten. Das Diphenylketen hat also dem zersetzlichen Phenylharnstoffchlorid seine Salzsäure in glatter Weise entzogen.

Diphenylketen + Phenyl-isocyanat (Diphenyl-malonsäure-phenylimid).

Die Komponenten wirken beim 15-stündigen Erhitzen auf 150° noch nicht auf einander ein; vielmehr entsteht dabei durch Polymerisation des Diphenylketens in geringer Menge das Tetraphenyl-diketo-cyclobutan (Schmp. 244°). Das Anlagerungsprodukt wurde erhalten, als 8 g Diphenylketen mit 5 g Phenyl-isocyanat (1 Mol. = 4.9 g) 5 Stunden im Bombenrohr auf 220° erhitzt wurden. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle aus, die in viel Äther aufgenommen wurden; dabei blieb eine geringe Menge brauner Schmiere zurück. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der krystallisierte Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert und so 2.6 g reines Diphenyl-malonsäure-phenylimid erhalten, das bei 125–126° schmolz.

0.1462 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.1552 g Sbst.: 0.4565 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1951 g Sbst.: 7.40 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1588 g Sbst.: 6.10 ccm N (21°, 759 mm).

C₂₁H₁₅O₂N. Ber. C 80.41, H 4.97, N 4.48.

Gef. » 80.21, 80.22, » 5.05, 4.93, » 4.30, 4.33.

Das Anlagerungsprodukt läßt sich als Diphenyl-malonsäure-Derivat dadurch charakterisieren, daß es beim 4-stündigen Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 200° in das beschriebene Diphenyl-malonsäure-dianilid übergeführt wird, das nach Schmelzpunkt (187–188°) und Mischprobe mit diesem identisch ist.

0.0797 g Sbst.: 5 ccm N (21°, 750 mm).

C₂₇H₂₂O₂N₂. Ber. N 6.93. Gef. N 7.01.

Das Diphenyl-malonsäure-phenylimid ist außerordentlich beständig und kann in kleinen Mengen im Röhrchen unverändert destilliert werden. Erst beim Überhitzen ist Phenyl-isocyanat-Geruch bemerkbar. Die für die Vierringe charakteristische Spaltung in zwei ungesättigte Körper erleidet dieses Vierring-Derivat erst bei längerem Erhitzen auf 300–330°; Phenyl-isocyanat destilliert dabei in eine Vorlage ab und wird durch Überführen in Diphenylharnstoff identifiziert; das zweite Spaltungsstück, das Diphenylketen, ist dagegen vollständig verharzt und nicht nachzuweisen.

Diphenylketen + Acetylchlorid.

Angewandt 8.0 g Diphenylketen und 4.2 g reines Acetylchlorid (1 Mol. = 3.2 g), das zur Entfernung der Salzsäure von Dimethyl-

anilin abdestilliert war. In der Kälte tritt keine Reaktion ein; nach 4-tägigem Erhitzen auf 100° war die Masse dunkel-braunrot. Das Reaktionsprodukt wurde im absoluten Vakuum destilliert. Bei 110° gingen 4 g Diphenyl-acetylchlorid über, die durch den Schmp. 55° und durch Überführen in Diphenyl-acetanilid charakterisiert wurden. Im Kolben verblieb ein harziger Rückstand.

Auch beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse in der Kälte durch Extrahieren mit Petroläther konnte nur Diphenyl-acetylchlorid neben harzigen Substanzen nachgewiesen werden.

Diphenylketen + Benzoylchlorid.

Angewandt 7.9 g Diphenylketen und 5.7 g Benzoylchlorid. In der Kälte tritt auch hier keine Reaktion ein. Nach 8-tägigem Erhitzen auf 100° war der Bombeninhalt schwach gelb gefärbt und stellte eine z. T. krystallisierte Masse dar. Das unveränderte Benzoylchlorid wird im Vakuum entfernt, die Krystalle dann durch Behandeln mit Äther von den Schmieren getrennt und so 2.8 g des polymeren Diphenylketens erhalten, das nach dem Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem bei 188° schmelzenden Polymeren identisch war. Sonst konnten keine charakteristischen Reaktionsprodukte erhalten werden.

Diphenylketen + Bernsteinsäurechlorid.

Angewandt 7.9 g Ketten und 6.1 g Chlorid (1 Mol. = 5.7 g). In der Kälte tritt keine Reaktion ein; bei 100° färbt sich das Reaktionsprodukt nach kurzer Zeit dunkel. Nach 2-tägigem Erhitzen wurde durch Destillation im absoluten Vakuum aufgearbeitet und so aus dem Reaktionsprodukt 3.5 g Diphenyl-essigsäurechlorid isoliert. Schmp. 54°. Sonst waren nur harzige Substanzen entstanden. Die Umsetzung war hier also ähnlich wie beim Acetylchlorid eingetreten.

Diphenylketen + Phosphortrichlorid.

Angewandt 4.2 g Ketten und 4.0 g Phosphortrichlorid (1 Mol. = 2.9 g). Nachdem bei achttägigem Stehen in der Kälte keine Reaktion eingetreten war, wurde 14 Tage auf 100° erhitzt und dann durch Extrahieren des Reaktionsproduktes mit Äther 1.6 g des Diphenylketen-Polymeren vom Schmp. 188° isoliert. Sonst resultierten nur harzige Massen.

Diphenylketen + Sulfurylchlorid.

Angewandt 6.7 g Diphenylketen und 7 g Sulfurylchlorid (1 Mol. = 6.4 g). Das Reaktionsgemisch wird sofort dunkelrot, und nach einer Stunde ist die Farbe in Gelbgrün umgeschlagen. Nach mehr-

tägigem Stehen wird aufgearbeitet; in der Bombe herrscht starker Druck. Durch Destillieren des Reaktionsproduktes im absoluten Vakuum wurden 4.3 g Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid, die bei 105–110° übergangen und bei 51° schmolzen, gewonnen. Der Rückstand war ein rotes Harz.

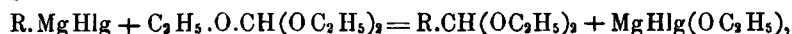
Diphenylketen + Thionylchlorid.

Die Reagenzien wurden in molekularen Mengen zur Einwirkung gebracht, und nach 2 Tagen färbt sich das Gemisch rot. Nach 5-tägigem Erhitzen im Wasserbad wurde die Bombe geöffnet und die entweichenden Gase in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert. Es konnte dabei nur Schwefeldioxyd nachgewiesen werden. Der Bombeninhalt wurde im absoluten Vakuum destilliert und so Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid gewonnen. Der Destillationsrückstand bestand aus einem schwefelhaltigen Harz, und geringe Mengen Schwefel waren auch bei stärkerem Erhitzen am oberen Teil des Destillationskolbens kondensiert.

5. A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin: Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Äthern und von Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 10. Dezember 1913.)

Vor zehn Jahren hat der eine von uns eine allgemeine Darstellungsmethode von Aldehyd-acetalen entdeckt¹⁾, welche in der Einwirkung von magnesium-organischen Verbindungen auf Orthoameisensäureester besteht. Die Reaktion kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



d. h. sie besteht im Ersatz einer Äthoxylgruppe des Orthoesters durch das Radikal der Magnesium-Verbindung. Weder in den ersten diesbezüglichen Arbeiten, noch in späteren, noch auch in Arbeiten von andren Forschern, welche diese Methode zur Darstellung der Aldehyde angewendet hatten, wurden Nebenprodukte dieser Reaktion untersucht.

Nur vor drei Jahren wurde beim Versuch, nach dieser Methode den α -Naphthoesäurealdehyd darzustellen, die Beobachtung gemacht, daß bei der Reaktion des Orthoameisensäureesters mit dem α -Naph-

¹⁾ Tschitschibabin, *Ж.* **35**, 1284 [1903]; *B.* **37**, 186 [1904].