

5. Die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen an ruhiger atmosphärischer Luft sind durch die kurze Erhitzungsdauer und die plötzliche Abkühlung zu erklären.

6. Die Verbrennung des Wasserstoffs in flüssigem Sauerstoff liefert nur Ozon, kein Wasserstoffsperoxyd; den Grund hierfür sehen wir in der Massenwirkung des grossen Sauerstoffüberschusses.

7. Die Ozonbildung ist nicht an intermediäre Bildung höherer Stickoxyde gebunden. Beweis: Versuch in reinem flüssigem Sauerstoff.

8. Die Ozonbildung ist zweifellos rein thermischer Natur an glühendem Platin, an Nernst-Stiften und bei den Verbrennungsvorgängen. Photochemische Mitwirkung ist möglich beim Lichtbogen, sicher beim Funken.

9. In flüssigem Sauerstoff wurde am Nernst-Stift eine nahezu einprocentige Ozonlösung dargestellt und gezeigt, dass die Ausnützung der elektrischen Energie in Form ihrer Wärmewirkung von annähernd derselben Grössenordnung ist wie bei der stillen elektrischen Entladung.

Berlin, im Februar 1906.

139. H. Staudinger und H. W. Klever: Ueber Ketene¹⁾.
Zweite Mittheilung: Dimethylketen.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

Nachdem der Eine von uns das Diphenylketen aus Diphenylchloroessigsäurechlorid erhalten hatte, lag es nahe, auch das einfachste disubstituierte aliphatische Ketene, das Dimethylketen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}$ darzustellen. Wir hatten nicht die Absicht, unsere Versuche jetzt schon zu veröffentlichen. Da uns aber Herr Professor Wedekind brieflich mittheilt, dass er nun auch Versuche über die Einwirkung von Zink auf Bromisobutyrylbromid unternommen hat, so sehen wir uns zu einer Vorveröffentlichung genöthigt. Beim Behandeln des Bromisobutyrylbromids, das nach dem Volhard'schen²⁾ Verfahren gewonnen wurde, mit Zinkspähnen in Aether in der beim Diphenylketen angegebenen Weise tritt unter Gelbfärbung heftige Reaction ein, und nach Ausfällen des Zinkbromids durch Petroläther lässt sich in dieser Lösung Ketene durch Ueberführen in Isobuttersäureanilid zu 20 pCt. der Theorie nachweisen. Da das Ketene leicht flüchtig ist, so ist es vortheilhafter,

¹⁾ Erste Mittheilung, diese Berichte 38, 1735 [1905].

²⁾ J. Volhard, Ann. d. Chem. 242, 161.

die Reaction in einem Kolben mit absteigendem Kühler vorzunehmen, wobei mit dem Aether 38 pCt. Keten in die gekühlte Vorlage übergehen. In dem Rückstande befinden sich Polymerisationsproducte desselben, worunter auch das von Wedekind¹⁾ beschriebene Diketon nachgewiesen wurde, das als ein dimoleculares Keten aufzufassen ist. Aus der ätherischen Lösung konnte das Keten durch fractionirte Destillation nicht isolirt werden, da die Siedepunkte zu nahe liegen. Deshalb wurde versucht, die Reduction des Bromisobutyrylbromids in höhersiedenden Lösungsmitteln vorzunehmen. In Benzoësäure-Methyl- und -Aethyl-Ester, sowie Essigsäure-Isobutylester trat zwar heftige Reaction ein, allein es destillirte kein Keten über, da sich alles sofort polymerisirte. In Benzol, Toluol, Xylol, Ligroïn trat weder mit Zink, noch mit activirtem Magnesium²⁾ eine Reaction ein. Dagegen wurden mit Essigester, der natürlich rein und trocken sein muss, im Destillat bis zu 28 pCt. Keten nachgewiesen. Fractionirt man das Essigesterdestillat bei gewöhnlichem Druck, so destillirt von 23° ab eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit über, die noch Essigester enthält. Isolirt konnte das Keten so nicht werden, da reines Keten bei dieser Temperatur schon äusserst unbeständig ist. Es gelingt hingegen, im Vacuum (bei 15—16 mm) aus der auf —20° abgekühlten, ketenhaltigen Essigesterlösung das Keten abzudestilliren und es bei —80° im Kohlensäure-Aether-Gemisch zu condensiren. Essigester ist unter diesen Bedingungen nur wenig flüchtig und wurde durch öfteres Fractioniren im Vacuum zurückgehalten. Das Keten wurde unter Durchleiten eines schwachen Wasserstromes durch einen Apparat, der eine sechsmalige ununterbrochene fractionirte Destillation im Vacuum gestattete, von einer Vorlage, die auf —20° gekühlt war, in die nächste auf —80° gekühlte übergetrieben, was in den letzten Vorlagen bei 3—4 ccm Keten ca. 1—3 Minuten in Anspruch nahm. Durch nachheriges Kühlen der ersten Vorlage mit Kohlensäure-Aether Gemisch wurde das weitere Uebergehen von Essigester völlig verhindert³⁾. Das Keten in der letzten Vorlage ist eine leicht bewegliche, weingelbe Flüssigkeit, die bei —20° auch bei Atmosphärendruck haltbar ist. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur polymerisirt sich das Keten unter Entfärbung ziemlich rasch zu einem leichtflüchtigen und durch Sublimation zu reinigenden Körper vom Schmp. 112—112½°. Er hat die Eigenschaften des von Wedekind und Weisswange⁴⁾ aus Isobutyrylchlorid und Triäthylamin dar-

1) Wedekind und Weisswange, Dissertation, Tübingen 1904.

2) von Baeyer, diese Berichte 38, 2759 [1905].

3) Genauere Beschreibung und Abbildung des Apparates folgt an anderer Stelle.

4) Dissertation, Tübingen 1904.

gestellten Diketons $[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}]_2$, dessen Schmp. bei 115° angegeben wird. Dadurch ist auch erwiesen, dass die von Wedekind beobachtete Bildung des Diketons als eine Polymerisation primär entstandenen Ketens aufzufassen ist. Ein Theil des Ketens polymerisirt sich gleich bei seiner Darstellung und jemehr, desto höher der Siedepunkt des Lösungsmittels liegt. Verhältnismässig haltbar ist die Lösung des Ketens in Aether und Essigester, in der erst nach etwa einer Woche alles in das polymere Diketon übergegangen ist. Dass in der letzten Vorlage annähernd reines Keten vorlag, ergab die Verbrennung des nicht weiter gereinigten Polymeren:

0.1789 g Sbst.: 0.4464 g CO_2 , 0.1383 g H_2O . — 0.2058 g Sbst.: 0.5137 g CO_2 , 0.1594 g H_2O .

$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}$. Ber. C 68.53, H 8.63.
Gef. » 68.05, 68.08, » 8.59, 8.61.

Nach mehrmaligem Sublimieren wurde von dem polymeren Diketon folgender Werth erhalten:

0.1271 g Sbst.: 0.3184 g CO_2 , 0.0983 g H_2O .

$[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}]_2$. Ber. C 68.53, H 8.63.
Gef. » 68.32, » 8.59.

Wie das Diphenylketen, so wird auch das Dimethylketen durch Sauerstoff momentan oxydirt. Das Oxydationsproduct scheidet sich als weisser, pulvriger, in allen Lösungsmitteln ausser Aceton unlöslicher Körper ab, der sich beim schwachen Erwärmen oder beim Reiben mit einem Glasstabe, häufig aber auch spontan, unter heftiger Explosion zersetzt. Die Eigenschaften lassen in dem Körper ein Superoxyd vermuten $[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O} + 2\text{O}]$, ähnlich wie Engler¹⁾ solche aus Fulrenen dargestellt hat²⁾.

Mit Wasser und Alkohol entfärbt sich die ätherische Lösung des Dimethylketens unter Bildung von Isobuttersäure, resp. Isobuttersäureester. Mit Anilin bildet sich Isobuttersäure-anilid³⁾, Schmp. $103\text{--}104^\circ$, mit Phenylhydrazin Isobuttersäure-phenylhydrazid⁴⁾, Schmp. $139\text{--}140^\circ$.

Wie mittlerweile auch für das Diphenylketen an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen worden ist, so hat auch das Dimethylketen die Eigenschaft, sich an einige ungesättigte Verbindungen (vielleicht unter Bildung von Tetramethylenderivaten), dann an solche, die ein

¹⁾ C. Engler und W. Frankenstein, diese Berichte 34, 2933. [1901].

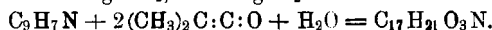
²⁾ Bei dem Diphenylketen konnte bis jetzt kein superoxydartiger Körper festgestellt werden. Unter seinen Oxydationsproducten, wahrscheinlich Zerfallsproducten des Superoxyds, wurde Benzophenon nachgewiesen.

³⁾ Norton, Americ. chem. Journ. 7, 117. Schmp. 102.5° .

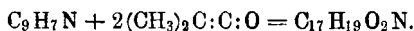
⁴⁾ F. Bölsing und J. Tafel, diese Berichte 25, 1552. Schmp. 140° .
O. Widmann, diese Berichte 27, 1967 [1894]. Schmp. 140° .

tertiäres Stickstoffatom haben, wie Chinolin, Pyridin anzulagern. Mit Chinon entsteht ein farbloses Product vom Schmp. $104\frac{1}{2}^{\circ}$, das leicht wieder Chinon abspaltet. Genauer untersucht wurde bis jetzt das Chinolin-Anlagerungsproduct. Beim Zusatz von 1 Mol. Chinolin zu der Ketenlösung und nachherigem Schütteln mit verdünnter Salzsäure entsteht eine feste, stickstoffhaltige Säure neben wenig anderen neutralen Producten. Diese schmolz, aus Benzol + Ligroin umkrystallisirt, bei $152-153^{\circ}$. Beim Erhitzen spaltet sie Chinolin ab. Beim kurzen Kochen mit verdünnter Salzsäure ist sie beständig; mit concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht, wird sie in Chinolin und Isobuttersäure gespalten. Nach der Analyse ist sie aufzufassen als ein Anlagerungsproduct von 2 Mol. Dimethylketen an 1 Mol. Chinolin unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser¹⁾. Ueber ihre Constitution lässt sich noch nichts sagen.

0.2227 g Sbst.: 9.5 ccm N (8° , 752 mm). — 0.2113 g Sbst.: 9 ccm N (14° , 750 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.4939 g CO_2 , 0.1270 g H_2O . — 0.1780 g Sbst.: 0.4632 g CO_2 , 0.1169 g H_2O .



Ber. N 4.90, C 71.03, H 7.37.



Ber. N 5.22, C 75.78, H 7.11.

Gef. • 5.10, 4.95, » 71.27, 70.97, » 7.47, 7.30.

Die Untersuchung weiterer Anlagerungsproducte des Dimethylketens, sowie anderer Ketene behalten wir uns vor.

Chem. Laborat. der Universität Strassburg. 23. Februar 1906.

140. Frédéric Reverdin und Ernest Delétra:

Ueber den Methylester der Amino-*p*-dimethylamino-benzoësäure.

(Eingegangen am 23. Februar 1906)

Wir hatten uns vorgenommen, ein Aminoderivat der *p*-Dimethylaminobenzoësäure herzustellen, um die Azofarbstoffe, welche man aus diesem erhalten könnte, zu untersuchen. Aber da die Nitrierung der Säure selbst nicht zum Ziele zu führen schien, haben wir es vorgezogen, zunächst vom Methylester dieser Säure auszugehen.

¹⁾ Beim Diphenylketen wurden Anlagerungsproducte mit Pyridin und Chinolin festgestellt. Das Chinolinproduct hat die Zusammensetzung: 1 Keten + 1 Chinolin. Die analogen Producte dürften auch zu erhalten sein, wenn man dem Diphenylsäurechlorid durch tertiäre Basen Salzsäure entzieht, indem sich die Base dann an das Keten schon bei dessen Bildung anlagert.