

Die ätherische Lösung von Diphenylenchloressigester reagirt nicht mit Zink. Beim Stehen mit molekularem Silber scheidet sich der oben erwähnte Bidiphenylenbernsteinsäureester ab. Er wird mit heissem Chloroform dem Silber entzogen und kann aus viel Alkohol umkrystallisirt werden. Aus der Chloroform- oder Benzol-Lösung scheidet er sich in grossen, compacten Krystallen ab. Schmp. 168—169°.

0.1197 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₄. Ber. C 80.98, H 5.52.

Gef. » 80.84, » 5.44.

Mol.-Gew. nach Landsberger in Chloroform.

0.8744 g Sbst.: 29.63 g Chloroform, T₂—T₁ = 0.25.

C₂₂H₂₆O₄. Ber. 474. Gef. 425.

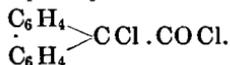
Der Ester wird langsam beim Kochen von alkoholischem Kali angegriffen, Säure konnte nicht erhalten werden, sondern nur harzige Producte.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E., 13. August 1906.

490. H. Staudinger: Ueber Ketene. 3. Mittheilung: Diphenylenketen¹⁾.

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Darstellung des Diphenylen-chloressigsäurechlorids,



Das Diphenylenketen entsteht aus dem Diphenylen-chloressigsäurechlorid durch Chlorentziehung. Die zur Darstellung dieses Chlorids nöthige Diphenylenglykolsäure wurde durch 1½-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad von 40 g technischem Phenanthrenchinon mit 1 L Doppelnormalnatronlauge dargestellt²⁾. Wenn man die überschüssige Lauge mit concentrirter Salzsäure genau neutralisirt und dann von den so gefällten harzigen Producten filtrirt, so scheidet sich beim Ansäuern sofort fast reine Säure aus. (Ausbeute 70—75 pCt.) Die frisch ausgefällte oder aus Wasser umkrystallisirte, krystallwasser-

¹⁾ Erste und zweite Mittheilung: diese Berichte 38, 1735 [1905]; 39, 968 [1906].

²⁾ Vergl. Julius Schmidt und Karl Bauer, diese Berichte 38, 3757 [1905].

haltige Säure schmilzt bei raschem Erwärmen bei 125°, die reine, bei 105° getrocknete Säure bei 166°. Auch durch 1—2-stündiges Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Barytwasser entsteht die Säure in einer Ausbeute von ca. 60 pCt.¹⁾.

Beim Chloriren der Säure mit Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid entstehen phosphorhaltige Verbindungen, die beim Kochen mit Natronlauge die Säure zum Theil zurückliefern. Auch Thionylchlorid kann nicht zur Chlorirung verwandt werden²⁾. Man erhält das Diphenylenchloressigsäurechlorid in ca. 50 pCt. Ausbeute neben phosphorhaltigen Verbindungen durch Eintragen von Phosphorpentachlorid unter guter Kühlung zu einer Mischung von Chloroform und Säure. Es lässt sich aus Ligroin und Aether umkrystallisiren. Nadeln vom Schmp. 111.5—112.5°.

0.2534 g Sbst.: 0.2798 g AgCl.

$C_{14}H_8OCl_2$. Ber. Cl 26.96. Gef. Cl 27.30.

Mit Alkohol entsteht aus dem Chlorid in der Kälte Diphenylenchloressigester. Schmp. 46—47°. Mit Wasser oder beim Stehen mit wasserhaltigem Aether wandelt es sich in Diphenylglykolsäure zurück. Mit Anilin erhält man Diphenylenchloressigsäureanilid. Aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt es bei 177°.

0.8042 g Sbst.: 0.8643 g AgCl.

$C_{20}H_{14}ONCl$. Ber. Cl 11.09. Gef. Cl 11.20.

Darstellung des Diphenylenketens, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{array} > C:CO$.

Die ätherische Lösung des Diphenylenchloressigsäurechlorids wird wie bei der Darstellung des Diphenylketens mit Zinkspähnen behandelt und aus der so erhaltenen gelbbraunen Ketenlösung das Zinkchlorid möglichst rasch mit Petroläther ausgefällt. Beim Concentriren der Petrolätherlösung scheidet sich dann das Diphenylenketen in schönen, goldgelben Spiessen aus; diese werden mit Petroläther gewaschen, im Vacuum getrocknet und geschmolzen zur Analyse in Kügelchen, zur Schmelzpunktsbestimmung in Capillaren gedrückt. Sämmtliche Operationen sind unter völligem Ausschluss von Luft und Wasser auszuführen. Das Keten schmilzt scharf bei 90—90.5°; das geschmolzene Keten ist granatroth — dunkler als das Diphenylketen. Im Vacuum

¹⁾ Mit hochconcentrirtem Aetzkali im Kupfertiegel entsteht aus Phenanthrenchinon *o*-Phenylbenzoëssäure, Schmp. 110—111°, durch Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Vergl. Anschütz und Japp, diese Berichte 11, 211 [1878]. Fittig und Schmitz, Ann. d. Chem. 193, 183.

²⁾ Vergl. H. Meyer, Monatsh. für Chem. 22, 792.

kann es nicht destillirt werden, da es sich bei ca. 150° zersetzt. In Aether und Benzol ist es leicht löslich — etwas schwerer in niedrig siedendem Petroläther. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit indigoblauer Farbe wie Diphenylenglykolsäure, während die Lösung von Diphenylenessigsäure gelb ist.

0.1047 g Sbst.: 0.3350 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.2442 g Sbst.: 0.7816 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₁₄H₈O. Ber. C 87.45, H 4.20.
Gef. » 87.26, 87.29, » 4.55, 4.19.

Nach dem Lösen in Natronlauge wurde die entstandene Säure titrirt.

0.3114 g Keten brauchen ca. 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH.
C₁₄H₈O. Ber. 192. Gef. 219.

Reactionen des Diphenylenketens, die zu Diphenylen-essigsäurederivaten führen.

Die Reactionen des Diphenylenketens gleichen ungefähr denen des Diphenylketens. Gegen Wasser ist es noch empfindlicher als das Diphenylketen und geht dabei in Diphenylen-essigsäure über. Aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt sie bei 225°¹⁾. Die Säure kann auch leicht durch 3–4-stündiges Kochen einer Eisessiglösung von Diphenylenglykolsäure mit rothem Phosphor und etwas Jod erhalten werden.

0.1182 g Sbst.: 5.76 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.
C₁₄H₁₀O₂. Ber. 210.1. Gef. 205.2.

Auch die Benzollösung wie die Petrolätherlösung des Ketens geben beim Schütteln mit überschüssigem Wasser nur Säure, kein Anhydrid, das unter diesen Bedingungen bei Diphenylketen entsteht. Das Diphenylenessigsäure-anhydrid geht nämlich sehr leicht in die Säure über und kann nur durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Wasser zu Ketenlösungen erhalten werden. In Benzol ist es leichter, in Aether schwerer löslich als die Säure. Schmp. 164–165°.

0.0944 g Sbst.: 0.2883 g CO₂, 0.0407 g H₂O.
C₂₈H₁₈O₃. Ber. C 83.56, H 4.51.
Gef. » 83.29, » 4.82.

Mit Alkohol entsteht aus dem Keten Diphenylen-essigester. Er lässt sich im Vacuum destilliren. Sdp. 209–210° bei 17 mm Druck. In allen organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Petroläther schmilzt er bei 43–45°. Auch

¹⁾ Friedländer, diese Berichte 10, 536 [1877]. Schmp. 220–222°.

durch Verestern von Diphenylenessigsäure wird derselbe Ester erhalten ¹⁾, der durch Verseifen die Säure zurückliefert.

Das Diphenylenessigsäure-anilid, das aus Ketenlösung und Anilin als dicker Niederschlag erhalten wird, lässt sich aus viel Xylol umkrystallisiren (feine Nadeln vom Schmp. 255°). In Alkohol, Aether, Benzol ist es schwer löslich.

0.1613 g Sbst.: 6.9 ccm N (15°, 755 mm).

C₂₀H₁₅ON. Ber. N 4.93. Gef. N 4.98.

Das Diphenylenessigsäure-phenylhydrazid, aus Keten und Phenylhydrazin entstanden, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 234—235°.

Einwirkung von Sauerstoff.

Wenn man bei der Ketendarstellung die ätherische Lösung nach Aufhören der Chlorabspaltung nicht sofort mit Petroläther versetzt, so reißt das Zinkchlorid viel Keten mit nieder. Aus dem Rückstand kann dann mit Wasser Diphenylenessigsäure gewonnen werden. Bei Einwirkung von Luftsauerstoff auf diesen Niederschlag von Zinkchlorid + Keten bildeten sich als Oxydationsproducte des Ketens Fluorenon, das durch Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigt wurde, und ein in Alkohol und Aether schwer löslicher Körper von der Zusammensetzung 2 Keten + 1 Sauerstoff. Aus Eisessig, Essigester, Benzol lässt er sich umkrystallisiren. Schmp. 269—270°.

0.1468 g Sbst.: 0.4508 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 0.4062 g CO₂, 0.0480 g H₂O.

C₂₈H₁₆O₃. Ber. C 83.93, H 4.03.

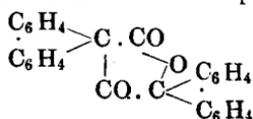
Gef » 83.75, 83.92, » 4.96, 4.07.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Chloroform:

0.4574 g Sbst. in 20.89 g Chloroform: T₂ — T₁ = 0.210.

Ber. 400.1. Gef. 375.

Da das Anhydrid der Dibiphenylenbernsteinsäure in Kalilauge löslich, ein Orthodiketon aber gefärbt sein müsste, so wird der Körper unter Vorbehalt als ein Tetrasubstitutionsproduct der Tetrensäure:



anzusehen sein, das durch die Substitution seine sauren Eigenschaften verloren hat.

Die Oxydationsproducte, die durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf reine Ketenlösung entstehen, wurden noch nicht untersucht.

¹⁾ Friedländer, diese Berichte 10, 536 [1877], giebt Schmp. 165° an (Anhydrid?).

Weitere Additionsproducte des Diphenylketens.

An verschiedene ungesättigte Verbindungen lagern sich Ketene an; das Diphenylketen z. B. an Chinon und Schiff'sche Basen.

Mit tertiären Basen, wie Chinolin, Chinaldin, Pyridin, Triäthylamin, giebt die Lösung des Ketens in Petroläther Niederschläge von Additionsproducten, die wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserdampf schwer zu handhaben sind. Analysenrein konnte nur das Chinolin-Anlagerungsproduct erhalten werden. Wie bei Diphenylketen entsteht es durch Verbindung von 2 Mol. Ketens mit 1 Mol. Chinolin¹⁾. Das weisse, krystallinische Pulver schmilzt bei 154—155° unter Zersetzung, schon über 140° färbt es sich dunkel. In Aether, Petroläther ist es unlöslich, in Benzol löslich.

0.2444 g Sbst.: 6.0 ccm N (15°, 756 mm). — 0.4189 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 748 mm). — 0.1738 g Sbst.: 0.5498 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 0.5255 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₃₇H₂₃O₂N. Ber. C 86.51, H 4.52, N 2.74.

Gef. » 86.27, 86.33, » 4.94, 4.85, » 2.86, 2.72.

Das Ketens lässt sich glatt titrieren unter Chinolinabspaltung.

0.5434 g brauchen 20.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.1086 g brauchen 4.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\frac{2 \text{ Ketens} + 1 \text{ Chinolin}}{2}$. Ber. 256.6. Gef. 261.2, 241.3.

Gegenüber Wasser, Alkohol, Anilin, Phenylhydrazin, Schiff'schen Basen verhält sich das Anlagerungsproduct wie unverändertes Ketens, nur gegen den Sauerstoff der Luft ist es unempfindlich. Durch Wasseranziehung (auch im Chlorcalcium-Exsiccator) geht es in ein Gemisch von Diphenylessigsäure und diphenylessigsäurem Chinolin über; letzteres löst sich in Aether leichter als die Säure und kann so isolirt werden. Auch aus Diphenylessigsäure und Chinolin in Aether kann es erhalten werden. Schmp. 109—110°.

0.2586 g brauchen 7.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C₁₄H₁₀O₂ + C₅H₇N. Ber. 339. Gef. 332.

Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entstehen aus der reinen Verbindung C₃₇H₂₃O₂N unter Chinolinabspaltung braune, nicht krystallisierbare Körper; Diphenyläthen konnte nicht beobachtet werden, während aus dem Anlagerungsproduct von Diphenylketen an Chinolin beim Erhitzen offenbar unter Kohlenoxydabspaltung Tetraphenyläthen, Schmp. 221°, in geringer Ausbeute erhalten wurde.

¹⁾ In der Anmerkung, diese Berichte 39, 971 [1906], ist aus Versehen 1 Ketens + 1 Chinolin angegeben.

Bi-diphenylen-allen.

Beim Erhitzen mit diphenylenessigsäurem Chinolin bildet sich aus der im vorigen Abschnitt geschilderten Chinolinverbindung $C_{37}H_{23}O_2N$ des Ketens ein hellrother Kohlenwasserstoff. Primär wird sich dabei die Säure an das Keten unter Bildung von Anhydrid anlagern. Bei dem Diphenylketen konnte das Anhydrid so erhalten werden, weil dieses sich beim Erhitzen mit Chinolin nicht verändert. Das Diphenylenessigsäureanhydrid aber giebt beim Erhitzen auf $120-130^\circ$ mit Chinolin unter Kohlensäure- und Wasser-Abspaltung den Kohlenwasserstoff, der nach seiner Bildungsweise als Bi-diphenylen-allen anzusehen ist. Dabei ist eine intermediäre Bildung von Bidiphenylen-aceton anzunehmen. Durch das abgespaltene Wasser wird ein Theil des Anhydrids in Säure verwandelt; diese verliert schon bei 130° bei Gegenwart von Chinolin theilweise Kohlensäure und geht in Fluoren über ¹⁾, das auch bei den Reactionsproducten gefunden wurde (Mischprobe).

Der Kohlenwasserstoff ist durch seine Schwerlöslichkeit in Aether und Essigester leicht zu isoliren; in Alkohol, Ligroin und Eisessig ist er unlöslich, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Pyridin löslich. Aus einer Mischung von Essigester und Chloroform lässt er sich in kleinen, orangegelben Nadelchen erhalten, in grösseren, glänzenden Krystallen aus heissem Chinolin. Er schmilzt in siedendem Paraffin.

0.1421 g Sbst.: 0.4940 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1590 g Sbst.: 0.5525 g CO_2 , 0.0666 g H_2O .

$C_{27}H_{16}$. Ber. C 95.26, H 4.74.

Gef. • 94.77, 94.81, • 4.68, 4.65.

Molekulargewichtsbestimmung: in Chloroform nach Beckmann.

0.1504 g Sbst. in 21.25 g Chloroform: $T_2 - T_1 = 0.084$.

$C_{27}H_{16}$. Ber. 340. Gef. 303.

Bemerkenswerth ist, dass wie bei den Aethenen so auch bei den Allenen nur das Diphenylenderivat, nicht das Phenylderivat gefärbt ist ²⁾, das Allen aber ist schwächer als das Aethen gefärbt.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität. Strassburg i. E.

¹⁾ Chinolin- und Pyridin-Salze organischer Säuren verlieren weit leichter als die Säuren selbst Kohlensäure — so geht das Chinolinsalz der Diphenylenessigsäure bei $120-130^\circ$ zum Theil, bei $160-170^\circ$ vollständig in Fluoren über, während die freie Säure erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet. Benzalmalonsäures Chinolin und Pyridin verlieren schon bei Zimmertemperatur Kohlensäure und gehen in Zimmtsäure über.

²⁾ Tetraphenylallen, Vorländer, diese Berichte 39, 1024 [1906].