

0.1462 g Sbst.: 0.3872 g CO<sub>2</sub>, 0.1289 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.51, H 9.9.

Gef. » 72.22, » 9.8.

Dihydro-Bicyclo-Eksantalsäure-methylester, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>,  
und Dihydro-Bicyclo-Eksantalol, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O.

Das Silbersalz der soeben beschriebenen Säure wurde mit Jodmethyl umgesetzt, wobei der Methylester resultierte: Sdp<sub>9</sub> = 127—132°, d<sub>20</sub> = 1.009, n<sub>D</sub> = 1.48131, Mol.-Refr. gef. 55.82, ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = 54.93.

0.0881 g Sbst.: 0.2380 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.50, H 10.20.

Gef. » 73.68, » 10.19.

Das Dihydro-Bicyclo-Eksantalol, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O, wurde aus diesem Ester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen: Sdp<sub>10</sub> = 128—133°, d<sub>20</sub> = 0.9724, n<sub>D</sub> = 1.492, Mol.-Refr. gef. 49.8, ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O = 50.14.

Berlin, Mitte März 1907.

## 160. H. Staudinger: Über Ketene.

### 4. Mitteilung: Reaktionen des Diphenylketens<sup>1)</sup>.

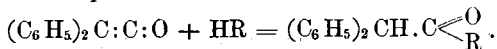
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Die nachstehend beschriebenen Reaktionen wurden mit ca.  $\frac{1}{2}$ -n. Lösungen von Diphenylketen in Äther oder Petroläther vorgenommen. Die Darstellung desselben ist in der ersten Mitteilung beschrieben. Den Gehalt einer Ketenlösung kann man dadurch bestimmen, daß man das Diphenylketen durch Wasser in Diphenylessigsäure überführt und diese titriert. Alle Versuche wurden wegen der Empfindlichkeit des Ketens gegen Sauerstoff in Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Seine Reaktionen kann man in folgende Gruppen einteilen.

#### I. Überführung von Diphenylketen in Diphenylessigsäure-derivate.

Das Keten lagert Wasser, Alkohole, Amine an und geht in Diphenylessigsäure resp. deren Ester oder Amide über.



<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen, diese Berichte **38**, 1735 [1905]; **39**, 968, 3063 [1906].

Die Anlagerungsgeschwindigkeit dieser Körper an Keten kann dadurch verfolgt und verglichen werden, daß man nach einer bestimmten Reaktionsdauer das unveränderte Keten in die Säure überführt und diese titriert.

Hierher gehört auch die Anlagerung von organischen Säuren, die zu gemischten Säureanhydriden führt, ferner die Anlagerung von Natriummalonester und ähnlichen Verbindungen.

## II. Verbindung mit tertiären Basen.

Bis jetzt konnte nur die Verbindung von Keten mit Chinolin isoliert werden; sie hat die Zusammensetzung 2 Keten + 1 Chinolin. Schmp. 121—122°.

0.1808 g Sbst.: 0.5686 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.3830 g Sbst.: 9.00 ccm N (16°, 739 mm). — 0.3206 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 747 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N. Ber. C 85.85, H 5.26, N 2.72.

Gef. » 85.77, » 5.27, » 2.67, 2.81.

In heißem Chloroform ist das Diphenylketen-Chinolin<sup>1)</sup> völlig in Chinolin und Keten dissoziiert; in kaltem Benzol nur bis zur Hälfte. Die Lösungen zeigen demnach alle Reaktionen des freien Ketens.

Molegewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedepunktmethode:

0.3304 g Sbst.: 27.40 g Chloroform. T<sub>2</sub>—T<sub>1</sub> = 0.271.

$$\frac{2 C_{14}H_{10}O + C_9H_7N}{3} \quad \text{Ber. 172. Gef. 160.}$$

Molegewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode:

0.3278 g Sbst.: 15.02 g Benzol. T<sub>1</sub>—T<sub>2</sub> = 0.364.

$$\frac{2 C_{14}H_{10}O + C_9H_7N}{2} \quad \text{Ber. 258. Gef. 299.7}$$

Von anderen tertiären Basen ließen sich bis jetzt keine Verbindungen mit Keten darstellen; diese sind nämlich viel unbeständiger und in Lösung viel weiter dissoziiert; aus sekundären Reaktionen läßt sich aber auf ihre Bildung schließen. Über die Konstitution dieser Ketenbasen siehe nächste Abhandlung.

## III. Anlagerung von Diphenylketen an Doppelbindungen.

Das Keten lagert sich an einige Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung an. Die Verbindung mit Cyclopentadien hat die Zusammensetzung 1 Keten + 1 Cyclopentadien; weiße Krystalle vom Schmp. 89—90° aus Petroläther.

<sup>1)</sup> Der Abkürzung wegen nenne ich die Anlagerungsprodukte von Keten an tertiäre Basen Keten-Basen; so die Verbindung des Diphenylketens mit Chinolin Diphenylketen-chinolin.

0.1644 g Sbst.: 0.5272 g CO<sub>2</sub>, 0.0910 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O.C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. Ber. C 87.65, H 6.21.

Gef. » 87.46, » 6.19.

Molgewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode:

0.3274 g Sbst.: 8.794 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. T<sub>1</sub>—T<sub>2</sub> = 0.745.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O.C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. Ber. 260. Gef. 250.

Mit Chinon entsteht ein Körper von der Zusammensetzung 1 Keten + 1 Chinon; weiße Prismen aus Aceton, Schmp. 143° unter Chinonabgabe.

0.1621 g Sbst.: 0.4710 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.44, H 4.67.

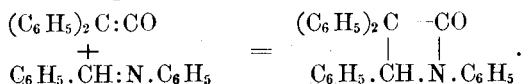
Gef. » 79.24, » 4.73.

Molgewichtsbestimmung nach Landsberger:

0.4390 g Sbst.: 26.9 g Chloroform. T<sub>2</sub>—T<sub>1</sub> = 0.220.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. 302. Gef. 267.

Ferner bildet Keten mit einigen Körpern, die eine C=N-Bindung enthalten, Anlagerungsprodukte. Mit Benzylidenanilin entsteht so ein β-Lactam<sup>1)</sup>, Schmp. 159—160°, aus Eisessig.



0.1358 g Sbst.: 0.4302 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.1820 g Sbst.: 6.3 ccn N (18°, 750 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 86.35, H 5.64, N 3.74.

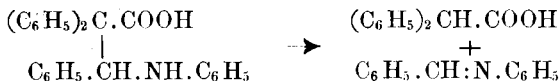
Gef. » 86.39, » 5.80, » 3.95.

Molgewichtsbestimmung nach Landsberger:

0.4342 g Sbst.: 33.3 g Chloroform. T<sub>2</sub>—T<sub>1</sub> = 0.13.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. 375. Gef. 361.

Die Konstitution des β-Lactams könnte durch Aufspaltung in eine β-Anilidosäure bewiesen werden. Diese gelang durch längeres Kochen mit konzentriertem, wäßrig-alkoholischem Kali. Die Säure (Schmp. 122—123° aus Methylalkohol) zerfällt leicht in Diphenyllessigsäure und Benzylidenanilin. Ein analoger Zerfall ist bei anderen β-Anilidosäuren schon beobachtet<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> Von β-Lactamen ist erst ein Vertreter bekannt. H. Meyer, Monatsh. für Chem. 1900, 965.

<sup>2)</sup> Blank, diese Berichte 28, 145 [1895]; Goldstern, diese Berichte 28, 1454 [1895].

Äquivalentgewicht: 0.4128 g Säure: 10.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{27}H_{23}O_2N$ . Ber. 393. Gef. 391.

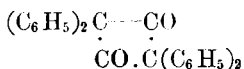
0.1615 g Sbst.: 0.4874 g  $CO_2$ , 0.0878 g  $H_2O$ . — 0.3312 g Sbst.: 11.0 ccm N ( $18^\circ$ , 755 mm).

$C_{27}H_{23}O_2N$ . Ber. C 82.40, H 5.89, N 3.59.

Gef. » 82.31, » 6.08, » 3.81.

#### IV. Sonstige Reaktionen.

Ein Polymeres des Diphenylketens konnte nicht erhalten werden. Dies ist erklärlich, denn solche Körper müßten die bekanntlich unbeständige Verbindung von Kohlenstoff mit 4 negativen Gruppen enthalten<sup>1)</sup>.



Von magnesiumorganischen Verbindungen wurde die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Keten untersucht; es bildet sich dabei Triphenyl-vinylalkohol<sup>2)</sup>. Schmp.  $135-136^\circ$ .



#### V. Andere Bildungsweise von Diphenylketen.

Da das Diphenylketen sich nicht polymerisiert, so ist es möglich, es auch aus dem Diphenyllessigsäurechlorid mit tertiären Basen<sup>3)</sup> darzustellen. Versetzt man die Lösung des Chlorids mit einem Überschuß von Base, so erhält man Lösungen von Keten-Basen, die aber alle Reaktionen des freien Ketens zeigen, da ja die Keten-Basen in Lösung dissoziiert sind.

Fügt man also zu einer heißen Lösung von Diphenyllessigsäurechlorid in Benzol unter Durchleiten von Kohlensäure 2-Mol.-Gew. Chinolin zu und filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene salzsaure Chinolin ab, so läßt sich aus dem Filtrat nach dem Konzentrieren durch Petrolätherzusatz das vorhin besprochene Keten-Chinolin in unreinem Zustand, Schmp.  $117-119^\circ$ , ausscheiden, oder man kann in der Lösung das Keten durch Anlagerung an Benzylidenanilin in das oben beschriebene  $\beta$ -Lactam (Schmp.  $159-160^\circ$ ) überführen und so das freie Keten nachweisen. Nach dieser Methode werden sich alle Ketene darstellen lassen, die sich nicht polymerisieren.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Dieckmann, diese Berichte **33**, 2670 [1900], über die leichte Spaltung der disubstituierten  $\beta$ -Diketone.

<sup>2)</sup> Biltz, Ann. d. Chem. **296**, 242.

<sup>3)</sup> Wedekind, Ann. d. Chem. **223**, 246.