

0.1888 g Sbst.: 0.0488 g Pt. — 0.1241 g Sbst.: 0.0321 g Pt.

$C_3H_{12}N_2PtBr_6$ . Ber. Pt 25.98. Gef. Pt 25.85, 25.87.

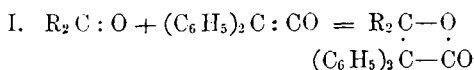
Die vorliegende Untersuchung ist durch eine gütige Spende der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ermöglicht worden und wird fortgesetzt.

Erlangen, im Oktober 1909.

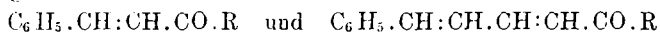
**616. H. Staudinger: Über Ketene. 13. Mitteilung<sup>1)</sup>: Über die Einwirkung von Diphenylketen auf carbonylhaltige Verbindungen.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingeg. am 25. Oktober 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Wie in der 8. Mitteilung<sup>2)</sup> angegeben, lagert sich Diphenylketen an gewisse Ketone mit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe an. Die dabei primär sich bildenden  $\beta$ -Lactone sind in der Regel nicht beständig und oft nicht zu fassen, sondern nur ihre Zersetzungsprodukte, ungesättigte Verbindungen, und Kohlensäure.



Mit Diphenylketen verbanden sich einmal Chinone, und man erhielt so Chinomethane und Chinodimethane, dann noch andere ungesättigte Ketone<sup>3)</sup>, wie Dibenzal-aceton und ähnliche Verbindungen. Gesättigte Ketone reagieren dagegen nicht, oder nur sehr langsam, mit Diphenylketen. Es ergibt sich daraus die Aufgabe, zu prüfen, wie weit die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls von benachbarten Gruppen abhängt. Zur Lösung dieser Frage untersuchte Hr. Buchwitz eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung



in Bezug auf ihr Verhalten gegen Diphenylketen, in der Hoffnung, so den Einfluß der wechselnden Substituenten R auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls ermitteln zu können.

<sup>1)</sup> 12. Mitteilung, diese Berichte **42**, 4213 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1355 [1908]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 1493 [1908].

In der Kälte reagieren die untersuchten Verbindungen nicht oder nur sehr langsam mit Diphenylketen; die primär entstehenden  $\beta$ -Lactone waren in keinem Fall zu fassen. In der Wärme dagegen tritt je nach der Verbindung unter Kohlensäure-Entwicklung mehr oder weniger starke Reaktion ein. Um die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Körper quantitativ vergleichen zu können, haben wir abgewogene Mengen derselben mit äquimolekularen Mengen von reinem Diphenylketen unter gleichen Bedingungen, bei gleicher Temperatur ( $131^\circ$ ) zur Reaktion gebracht und die Kohlensäure-Entwicklung messend verfolgt. Dabei wird die Annahme gemacht, daß von den beiden oben angeführten Reaktionen die zweite im Vergleich zu der ersten mit unendlich großer Geschwindigkeit verläuft; denn nur dann kann die gebildete Kohlensäure ein Maß für den Verlauf der ersten Reaktion, also ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der betreffenden Verbindungen, abgeben. Diese Annahme konnte in den in Betracht kommenden Fällen zwar nicht experimentell geprüft werden, erscheint aber bei der Zersetzlichkeit der bekannten  $\beta$ -Lactone als berechtigt.

Konstanten ließen sich nicht berechnen; es wurde deshalb nur die Kohlensäure-Menge gemessen, die bei  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen der betreffenden Substanzen mit Diphenylketen entsteht, und die prozentuale Umsetzung der einzelnen Verbindungen daraus berechnet; die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt<sup>1)</sup>:

$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	82.3 %
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N}$	76.3 »
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$	65.9 »
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	42.5 »
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	32.8 »
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	5.5 »
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	5.3 »
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	5.4 »
$R_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0.0 »
$R_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	85.7 »
$R_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	55.6 »
$R_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	20.7 »

Der Grund dafür, daß sich keine Konstanten berechnen ließen, wurde erst im Verlauf der Arbeit gefunden: die Reaktion zwischen Diphenylketen und den obigen Verbindungen verläuft nicht nur in der angegebenen Richtung, sondern in einer Nebenreaktion lagert sich das Keten auch an die C:C-Bindung der Cinnamylgruppe an. Isoliert wurde ein solches Produkt zwar nur bei dem Benzalacetophenon und Cinn-

<sup>1)</sup>  $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}$ ;

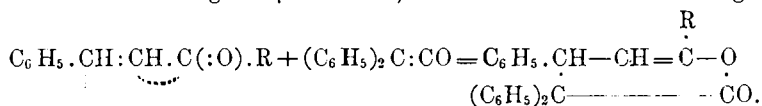
$R_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}$ .

amylidenacetophenon, es bildet sich wahrscheinlich auch bei dem Benzalacetone und Cinnamylidenacetone, event. auch bei den anderen Verbindungen, dann aber nur in untergeordnetem Maße.

Über den Einfluß der benachbarten Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls läßt sich aus den angegebenen Resultaten bei dem Fehlen der Konstanten etwas Definitives nicht sagen. Die Untersuchungen werden deshalb auf andere, einfachere, carbonylhaltige Verbindungen ausgedehnt. Da aber die Fehler nur bei wenigen Verbindungen von größerem Einfluß sind (beim Benzalacetone und Benzalacetophenon), so lassen sich bei der großen Verschiedenheit der erhaltenen Resultate doch folgende allgemeine Schlüsse ziehen.

Am reaktionslosesten ist das Carbonyl gegen Diphenylketen, wenn ihm ein Chloratom oder eine  $\text{NR}_2$ - oder  $\text{OR}$ -Gruppe benachbart ist, also in Carbonsäurederivaten. Dies stimmt mit den allgemeinen Erfahrungen überein, wonach diese Verbindungen in der Regel keine Carbonylreaktionen zeigen. Viel reaktionsfähiger ist die  $\text{C}:\text{O}$ -Gruppe bei Nachbarschaft von Wasserstoff, Phenyl oder Methyl, also in Aldehyden und Ketonen. Am leichtesten endlich reagiert das Carbonyl, wenn ihm ungesättigte Gruppen, die Cinnamyl- oder Cyangruppe, benachbart sind. Es ist dies deshalb auffallend, weil nach den sonstigen Erfahrungen <sup>1)</sup>, die von Vorländer <sup>2)</sup> unter theoretische Gesichtspunkte gebracht worden sind, das Carbonyl in derartigen Fällen seine Reaktionsfähigkeit eingebüßt und auf die  $\text{C}:\text{C}$ -Bindung übertragen hat <sup>3)</sup>.

Andererseits sollte nach Thiele bei den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen 1.4-Addition zu erwarten sein, und dann sollte sich Diphenylketen nicht unter Bildung von  $\beta$ -Lactonen, sondern von  $\delta$ -Lactonen anlagern:

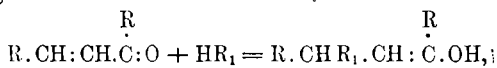


Aber  $\delta$ -Lactone wurden in keinem Fall beobachtet.

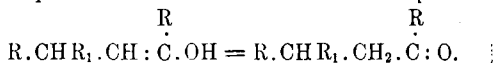
<sup>1)</sup> Vergl. die Zusammenstellung in Meyer-Jacobsons Lehrbuch, 2. Aufl. Bd. I, Th. I, 1055, ferner: Harries, Ann. d. Chem. **330**, 185.

<sup>2)</sup> Vorländer, diese Berichte **36**, 1470 [1903]; Ann. d. Chem. **341**, 3.

<sup>3)</sup> Diese Beobachtungen lassen sich nach Thiele (Ann. d. Chem. **306**, 157) derart erklären, daß in allen Fällen primär Addition in 1.4-Stellung eintritt, in folgender Weise:



worauf sich dieses primäre Produkt in das normale Endprodukt umlagert:



Dieser auffallende Einfluß ungesättigter Gruppen<sup>1)</sup> — spez. der Cinnamenyl-, ferner der Cyangruppe — auf das benachbarte Carbonyl steht hier nicht vereinzelt da, sondern zeigt sich auch bei der Reaktion von Oxalylchlorid<sup>2)</sup> mit carbonylhaltigen Verbindungen<sup>3)</sup>, ferner bei der Bildung von farbigen Oxoniumsalzen<sup>4)</sup>.

Fragt man nun, worin die Wirkung der benachbarten Gruppen auf das Carbonyl besteht, so begegnet man Schwierigkeiten, die allen derartigen Untersuchungen gemeinsam sind. Sterische Einflüsse, die bei ähnlichen Erscheinungen oft zur Erklärung herangezogen werden, können hier keine wesentliche Rolle spielen. Auch Veränderungen der positiven oder negativen Natur des Carbonyls je nach Art der Substituenten, welche vermehrte oder verminderte Attraktion des Diphenylketens hätten zur Folge haben können, dürften nicht von wesentlichem Einfluß sein, da z. B. gerade die negative Cyangruppe eine dem Chlor entgegengesetzte Wirkung auf das Carbonyl ausübt. Die Erscheinungen lassen sich dagegen erklären bei der Annahme eines verschiedenen Sättigungsgrades des Carbonyls in den einzelnen Verbindungen. Hierfür wird in Anlehnung an Thieles Theorie ein bildlicher Ausdruck durch die Annahme einer verschiedenen Größe der Partialvalenzen gegeben. Nach der modernen Valenztheorie, die hauptsächlich von Stark<sup>5)</sup> auf Erscheinungen der organischen Chemie ausgedehnt ist, kann der verschiedene Sättigungsgrad einer Doppelbindung durch eine mehr oder weniger starke Lockerung von Valenzelektronen verursacht werden; die Theorie hat den Vorzug, experimenteller Prüfung<sup>6)</sup> zugänglich zu sein.

<sup>1)</sup> Allgemein läßt sich über die Wirkung von zwei Doppelbindungen auf das benachbarte Carbonyl nichts sagen; z. B. ist Phoron reaktionslos gegen Diphenylketen, die verschiedenen Doppelbindungen verhalten sich in ihrer Wirkung auf das C:O also ganz verschieden; vergl. diese Berichte **41**, 1495 [1908].

<sup>2)</sup> Die Reaktion zwischen Zimtsäurecyanid und Oxalylchlorid soll noch untersucht werden. Die schwachgelbe Lösung des Cyanids in Eisessig wird auf Zusatz von etwas Schwefelsäure dunkelgelb; es kann dieses auf Bildung eines farbigen Oxoniumsalzes hindeuten (vergl. aber ferner v. Baeyer und Villiger, diese Berichte **34**, 3618 [1901].

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte **42**, 3966 [1909]. Auch mit Phosphorpentachlorid reagiert Dibenzalacetone besonders leicht; vergl. Straus, diese Berichte **39**, 2978 [1907].

<sup>4)</sup> v. Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1189 [1902]; **38**, 582 [1905].

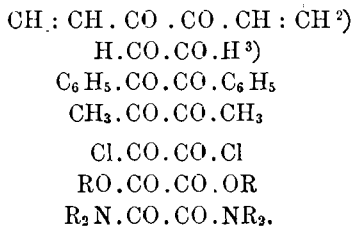
<sup>5)</sup> Stark, Jahrbuch f. Radioaktivität und Elektronik **5**, 124.

<sup>6)</sup> Stark, Physik. Ztschr. **9**, 481, 661.

Dibenzalaceton und ähnliche Verbindungen verdanken danach ihre besondere Reaktionsfähigkeit stark gelockerten Valenzelektronen, deren Sitz am Carbonyl anzunehmen wäre.

Nach der herrschenden Theorie über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution in den organischen Verbindungen ist das Auftreten von Farbe geknüpft an das Vorhandensein von ungesättigten Gruppen im Molekül, den chromophoren Gruppen. Es muß sich dann mit der Steigerung des ungesättigten Zustands einer chromophoren Gruppe die Farbe vertiefen. Und in der Tat sind von den untersuchten Verbindungen diejenigen farbig, bei denen die chromophore Carbonylgruppe stark ungesättigt ist (Dibenzalaceton, Zimtsäurecyanid usw.), die dagegen farblos, bei denen sie gesättigt ist (Säurederivate). Daß also die gekreuzte Doppelbindung Farbe hervorruft, worauf zuerst von Tiele<sup>1)</sup> oft aufmerksam gemacht worden ist, beruht nach dem oben Gesagten nicht nur auf der dichten Lage der Doppelbindungen, sondern auch darauf, daß durch die Nachbarschaft zweier Doppelbindungen die ungesättigte Natur der einen — hier der C:O-Bindung — stark erhöht ist.

Um ein weiteres Beispiel anzuführen, möchte ich auch noch bei folgenden *o*-Diketonen auf den Zusammenhang zwischen Farbe und ungesättigtem Zustand hinweisen:



Die ersten vier Diketone sind farbig, die Oxalsäurederivate dagegen farblos; bei ersteren sollte auch in Analogie mit den obigen Resultaten die chromophore Carbonylgruppe ungesättigt sein, bei den letzteren dagegen nicht. Diese Annahme soll noch experimentell geprüft werden. So bietet sich dadurch eine Erklärung für die Tatsache, daß Oxalylchlorid, das im Bau dem Glyoxal<sup>1)</sup> so nahe steht, im Gegensatz zu diesem farblos ist.

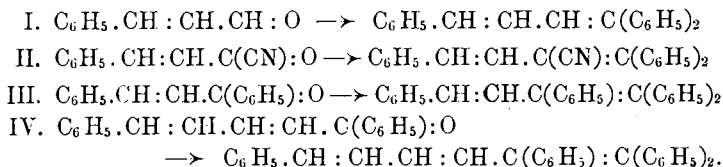
<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 666 [1900].

<sup>2)</sup> *o*-Chinon, vergl. Willstätter u. Müller, diese Berichte **41**, 2580 [1908].

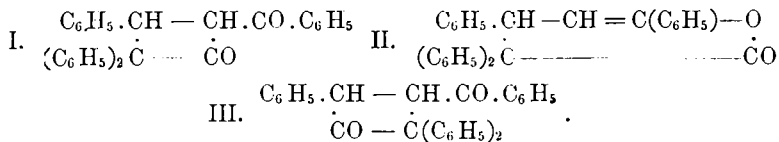
<sup>3)</sup> Harries, diese Berichte **40**, 167 [1907].

## Reaktionsprodukte.

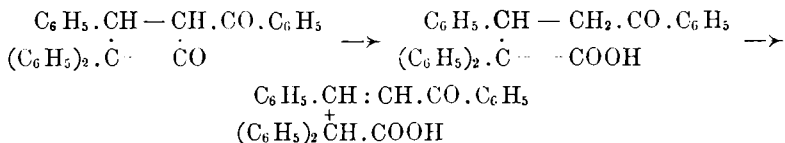
Die Reaktionsprodukte aus Dibenzalacetone und Diccinnamylidenacetone mit Diphenylketen, die offenen Fulvene, sind schon in einer früheren Mitteilung <sup>1)</sup> beschrieben. Aus Zimtaldehyd bildet sich das Triphenyl-butadien (I), ein farbloser Kohlenwasserstoff, aus Zimtsäurecyanid das  $\beta, \beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -cinnamyl-acrylnitril (II), ein gelber Körper; aus Benzalacetophenon und Cinnamylidenacetophenon endlich entstehen das  $\alpha, \alpha, \beta, \delta$ -Tetraphenyl-butadien (III) und das 1.1.2.6-Tetraphenyl-hexatrien (IV), ersteres farblos, letzteres gelb <sup>2)</sup>.



Bei den letzten zwei Ketonen erhält man außerdem noch Nebenprodukte von der Zusammensetzung 1 Keton + 1 Diphenylketen; dem Reaktionsprodukt aus Benzalacetophenon wird dabei folgende Formel (I) zugeschrieben:



Das ungesättigte  $\delta$ -Lacton (II) kann nicht vorliegen, da der Körper völlig gesättigt ist; für die  $\beta$ -Diketon-Formel (I) und gegen ein  $\gamma$ -Diketon (III) spricht die leichte Aufspaltung der Verbindung mit alkoholischem Kali, die zu Diphenyl-essigsäure führt:



Die Bildung dieser Säure aus dem Zwischenprodukt ist auf eine Abspaltung in 1.2-Stellung zurückzuführen, die in mehreren Fällen schon von Vorländer u. a. <sup>3)</sup> beobachtet worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1493 [1908].

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung über Butadiene und ihre Farbe findet sich bei Stobbe, Ann. d. Chem. **349**, 341.

<sup>3)</sup> Vorländer, diese Berichte **33**, 3185 [1900], ferner Staudinger, Ann. d. Chem. **356**, 61.

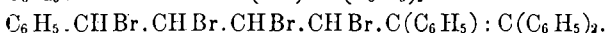
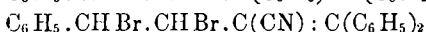
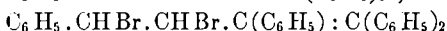
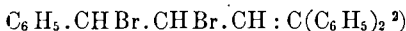
Aus Benzalaceton und Cinnamylidenaceton und Diphenylketen waren Reaktionsprodukte nicht zu isolieren, wahrscheinlich deshalb, weil das Gemisch der Kohlenwasserstoffe und Diketone nicht zu trennen war. Zimtsäurederivate treten auch bei längerem Erhitzen mit Diphenylketen nicht in bemerkbare Reaktion, sondern werden unverändert zurückerhalten.

#### Bromierung der ungesättigten Verbindungen.

Bei dem  $\gamma$ -Diphenylmethyl- $\alpha, \epsilon$ -diphenyl-pentadien wurde früher <sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, daß, obwohl es drei Doppelbindungen enthält, es nur zwei Brommoleküle anlagert; dem Tetrabromid wurde folgende Formel zuerteilt:



Behandelt man das Triphenyl-butadien, das Tetraphenyl-butadien und das Diphenyl-cinnamyl-acrylnitril mit Brom, so addieren sie, obwohl sie zwei Doppelbindungen enthalten, nur ein Molekül Brom; das Tetraphenyl-hexatrien mit drei Doppelbindungen nur zwei Brommoleküle. Für die Additionsprodukte wurden folgende Formeln angenommen:



Allgemein ergibt sich also, daß immer eine Doppelbindung von Brom nicht angegriffen wird, und es wird die Annahme gemacht, daß die allen Verbindungen gemeinsame  $\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe nicht in Reaktion tritt. Dann wäre in keinem der Fälle eine Anlagerung in 1.4-Stellung erfolgt, entgegen den Forderungen der Thieleschen Theorie, übereinstimmend mit den kürzlich von Straus angegebenen Resultaten <sup>3)</sup>.

Für die Annahme, daß gerade die  $\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Doppelbindung reaktionslos bleibt, sprechen früher beobachtete Fälle <sup>4)</sup>, so das Verhalten des Tetraphenyläthylens gegen Brom; daß seine Doppelbindung nicht mit Brom reagiert, führt Biltz <sup>5)</sup> auf sterische Einflüsse zurück.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1498 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1498 [1908].

<sup>3)</sup> Straus, diese Berichte **42**, 2866 [1909].

<sup>4)</sup> Vergl. ähnliche Beobachtungen bei anderen Butadienderivaten: Hinrichsen, Ann. d. Chem. **336**, 211.

<sup>5)</sup> Biltz, Ann. d. Chem. **296**, 233, 263.

## Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von J. Buchwitz.)

## Versuchsordnung.

Zu den folgenden Versuchen wurde nicht das freie, flüssige und sehr autoxydable Diphenylketen, sondern das feste und beständige Diphenylketen-Chinolin  $[2(C_6H_5)_2C:CO + C_9H_7N]^1$  angewandt, welches beim Schmelzen in 2 Mol. Diphenylketen und 1 Mol. Chinolin zerfällt, also sich beim Erhitzen über den Schmp. ( $121-122^\circ$ ) wie freies Ketten verhält. 1 Mol. der zu untersuchenden carbonylhaltigen Verbindung wurde mit 1 Mol. Ketten-Chinolin<sup>2)</sup> in einem Reagenrohr mit Ansatz zusammengebracht und dieses, damit konstante Temperatur erzielt wurde, durch den Dampf von siedendem Äthylenbromid ( $131^\circ$ ) erhitzt<sup>3)</sup>. Die entwickelte Kohlensäure wurde durch einen schwachen Wasserstoffstrom weggeleitet, nachdem schon zuvor in der Kälte der Apparat mit trockenem Wasserstoff gefüllt war.

Zur Messung der Kohlensäure wurden zwei Methoden angewandt: Einmal gingen wir das Gas in einem Kaliapparat auf, nachdem es zuvor zur Entfernung von mitgerissenen organischen Dämpfen eine auf  $-80^\circ$  gekühlte Glasspirale und eine kleine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte. Es zeigte sich aber, daß auf diesem Weg keine übereinstimmenden Resultate zu erzielen waren; bei Parallelversuchen differierten sie um mehrere Prozent und waren zum Teil höher (eventl. wegen mitgerissener organischer Dämpfe), zum Teil niedriger als die tatsächlichen Werte.

Dagegen liefert folgende Methode brauchbare Werte:

Es wurde die nach Durchleiten durch konzentrierte Schwefelsäure oberflächlich gereinigte Kohlensäure durch zwei hinter einander geschalteten Spiralwaschflaschen mit  $\frac{1}{10}$ -n. Barytlösung geleitet und so die Kohlensäure absorbiert. Mitgerissene organische Dämpfe schaden dabei nicht. Das nicht verbrauchte Barytwasser wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure zurücktitriert (Phenolphthalein als Indicator). Die Zuverlässigkeit der Methode wurde durch eine Bestimmung der Kohlensäure im Kalkspat kontrolliert. Dieser wurde durch verdünnte Salzsäure in einem kleinen Kolben zersetzt und die Kohlensäure im Barytwasser aufgefangen.

I.	0.1486 g	CaCO <sub>3</sub>	verbrauchten	29.3 ccm	$\frac{1}{10}$ -n.	Ba(OH) <sub>2</sub> .
II.	0.1550 g	»	»	30.6 »	»	»
		Ber. CO <sub>2</sub>	43.96.	Gef. CO <sub>2</sub>	I. 43.38,	II. 43.43.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **356**, 106.

<sup>2)</sup> Also 1 Mol. Ketten-Überschuß.

<sup>3)</sup> Schwankungen des Siedepunktes bei wechselndem Atmosphärendruck wurden nicht berücksichtigt.



Bei den folgenden Messungen wurden in die erste Spiralwaschflasche 50 ccm, in die zweite 25 ccm Barytwasser gefüllt; die Menge der zu prüfenden Verbindung wurde so bemessen, daß bei quantitativem Reaktionsverlauf nur, 50 ccm neutralisiert würden, so daß die zweite Flasche nur als Sicherheitsflasche diene. Diese Menge entspricht  $\frac{1}{10}$  Mol.

Da keine Konstanten zu erzielen waren, so begnügten wir uns mit der Messung der in einem bestimmten Zeitraum, nämlich  $1\frac{1}{2}$  Stdn. (vom Schmelzen der Substanz an gerechnet) entwickelten Kohlensäure. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten. Zu bemerken ist noch, daß bei Dibenzalacetone und Dicinnamylidenacetone die Reaktion fast momentan verläuft, und daß auch bei den anderen Verbindungen nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden sich keine oder nur sehr wenig Kohlensäure mehr entwickelt.

Verbindungen	Abgew. Menge in g	Verbr. $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH) <sub>2</sub> in ccm	% CO <sub>2</sub> der Theorie
I. Reihe			
Dibenzalacetone . . . .	1. 0.5051	35.65	82.5
	2. 0.4127	28.95	82.1
Zimtsäurecyanid . . . .	1. 0.4220	40.85	76.0
	2. 0.3120	30.30	76.6
Zimtaldehyd . . . . .	1. 0.3298	32.85	65.7
	2. 0.3289	32.95	66.1
Benzalacetophenon . . .	1. 0.5088	20.85	42.6
	2. 0.4642	18.95	42.4
Benzalacetone . . . . .	1. 0.3070	13.95	33.1
	2. 0.3324	14.85	32.6
Zimtsäurechlorid . . . .	0.6241	2.75	—
Zimtsäureanhydrid . . .	0.6228	2.45	—
Zimtsäuremethylester . .	0.3498	2.35	—
Zimtsäurediphenylamid .	—	keine Reaktion	—
II. Reihe			
Dicinnamylidenacetone .	1. 0.6824	41.05	86.0
	2. 0.6714	39.85	85.5
Cinnamylidenacetophenon	1. 0.5390	25.75	55.9
	2. 0.5212	24.65	55.3
Cinnamylidenacetone . .	1. 0.3514	8.75	21.1
	2. 0.4150	9.80	20.3

$\beta$ , $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -cinnamyl-acrylnitril. (Zimtsäurecyanid + Diphenylketen.)

In einem Reagensglas wurden 10 g Diphenylketen-Chinolin (1 Mol.) und 6.5 g Zimtsäurecyanid (2 Mol.) solange unter Durchleiten von Wasserstoff im Ölbad auf ca. 130° erhitzt, als sich Kohlensäure entwickelte. Beim Behandeln mit Äther bleibt das Reaktionsprodukt

zum größten Teil ungelöst zurück, ein geringer Rest wird unrein aus der ätherischen Lösung gewonnen nach Schütteln derselben mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Chinolins und mit Sodalösung zur Entfernung von Diphenylelessigsäure. Das Nitril ist in Äther und kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in Benzol und heißem Alkohol; zur Analyse wird es aus Methylalkohol umkrystallisiert: goldgelbe Blättchen vom Schmp. 157—159°.

0.1509 g Sbst.: 0.4967 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O. — 0.1172 g Sbst.: 4.8 ccm N (16°, 761 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 89.90, H 5.53, N 4.56.

Gef. » 89.77, » 5.98, » 4.75.

Es wurden Versuche gemacht, das Nitril zu verseifen zur  $\beta, \beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -cinnamylacrylsäure; das Nitril erwies sich aber als sehr beständig<sup>1)</sup>: 2 g Nitril wurden mit einer Lösung von 5 g Kali in 50 ccm Alkohol 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht; ferner wurde 1 g Nitril mit 15 g 50-proz. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad, dann  $\frac{1}{2}$  Stunde auf freier Flamme erhitzt; in beiden Fällen wurde das Nitril nicht verändert.

#### Dibromid des Nitrils.

Zu 1.5 g Nitril (1 Mol.) in 10 ccm Chloroform wurden 14 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform (2 Mol.) zugegeben (1 ccm Lösung entsprach 0.0731 g Brom). Die Bromlösung entfärbte sich sehr langsam. Nach dem Abdunsten wurde das Reaktionsprodukt mit Äther nachgewaschen; weiße Krystallmasse vom Schmp. 143—144°.

0.1759 g Sbst.: 0.3956 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. C 59.10, H 3.63.

Gef. » 58.61, » 3.98.

#### $\alpha, \alpha, \delta$ -Triphenyl-butadien. (Zimtaldehyd + Diphenylketen.)

Das Reaktionsprodukt, dargestellt durch zweistündiges Erhitzen der Komponenten im Wasserstoffstrom auf 140—150°, wird in Äther gelöst und diese Lösung nach dem Schütteln mit Salzsäure und Sodalösung abgedampft. Der nicht krystallisierte Rückstand wird in Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung fällt das Butadien in weißen Nadeln aus und wird zur Analyse nochmals umkrystallisiert; Schmp. 101 $\frac{1}{2}$ —102°.

0.1674 g Sbst.: 0.5744 g CO<sub>2</sub>, 0.0970 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.58, H 6.43.

Gef. » 93.58, » 6.48.

<sup>1)</sup> Eine große Beständigkeit zeigt auch das  $\alpha, \beta, \beta$ -Triphenylacrylnitril nach Victor Meyer, diese Berichte 28, 1799 [1895].

### Monobromderivat des Triphenyl-butadiens.

Zu 0.6 g Triphenylbutadien in 10 ccm Chloroform wurde aus einer Bürette eine Bromlösung bis zur bleibenden Farbe zugegeben; 1 ccm Brom-Chloroform-Lösung enthielt 0.0731 g Brom.

Verbrauch 4.7 ccm, berechnet für 1 Mol. Brom 4.6 ccm. Nach der Analyse ist es ein Monobromderivat, das aus dem Dibromid durch Bromwasserstoff-Abspaltung entstanden ist. Seine Konstitution ist noch nicht aufgeklärt.

Nach dem Abdunsten des Chloroforms wurde das Reaktionsprodukt mit Äther nachgewaschen; weiße Krystalle vom Schmp. 146—148°.

0.0822 g Sbst.: 0.2207 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 59.72, H 4.07.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>Br. » » 72.92, » 4.97.

Gef. » 73.11, » 5.37.

### Benzal-acetophenon + Diphenylketen.

Das Reaktionsgemisch, das durch vierstündiges Erhitzen von 10 g Diphenylketen-Chinolin (1 Mol.) und 8 g Benzalacetophenon (2 Mol.) auf 120—140° (bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung) im Wasserstoffstrom hergestellt war, enthält die beiden Produkte, das  $\alpha, \alpha, \beta, \delta$ -Tetraphenyl-butadien und das 3.4.4-Triphenyl-1-benzoyl-ketotetramethylen, welch letzteres kurz als  $\beta$ -Diketon bezeichnet wird.

Die beiden Verbindungen sind wegen ungefähr gleicher Löslichkeitsverhältnisse schwer zu trennen; nur in Äther ist der Kohlenwasserstoff etwas leichter, in Aceton dagegen etwas schwerer löslich als das Diketon. Nimmt man das Reaktionsgemisch in viel Äther auf und dunstet nach dem Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung den Äther langsam ab, so scheiden sich weiße Nadeln des Diketons und kompakte gelbliche Prismen des Kohlenwasserstoffs ab, die mechanisch getrennt werden können. Impft man dagegen die konzentrierte ätherische Lösung mit einem Krystall des  $\beta$ -Diketons, so scheidet sich dieses größtenteils aus, während der Kohlenwasserstoff in Lösung bleibt. Beim Behandeln des ursprünglichen Reaktionsgemisches mit Aceton fällt der Kohlenwasserstoff teilweise aus, und das Diketon bleibt gelöst. Das Mengenverhältnis der beiden Verbindungen wechselt bei den verschiedenen Versuchen (event. je nach der Temperatur)<sup>1)</sup>. Eine Ausbeute kann auch deshalb nicht angegeben werden, weil eine völlige Trennung nur unter Verlusten zu erreichen ist.

Das rohe Triphenyl-benzoyl-ketotetramethylen kann durch öfteres Auskochen mit Äther von Kohlenwasserstoff völlig befreit werden;

<sup>1)</sup> Eine Umwandlung des  $\beta$ -Diketons in  $\beta$ -Lacton und weiter in Butadien, die vermutet werden könnte, tritt nicht ein.

durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Aceton werden weiße Blättchen vom Schmp. 190° erhalten. Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Prismen mit 1 Mol. Krystalläther.

0.3657 g  $\beta$ -Diketon verlieren beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz 0.0580 g.

$C_{29}H_{22}O_2 + C_4H_{10}O$ . Ber. 1 Mol.  $C_4H_{10}O$  15.54. Gef. 15.85.

0.0814 g Sbst.: 0.2578 g  $CO_2$ , 0.0437 g  $H_2O$ .

$C_{29}H_{22}O_2$ . Ber. C 86.52, H 5.52.

Gef. » 86.37, » 6.03.

Das Tetraphenyl-butadien ist von beigemengtem Diketon leicht durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit verdünnter Natriumäthylatlösung zu reinigen; dabei wird, wie unten beschrieben, das Diketon zersetzt und in leicht lösliche Substanzen verwandelt, während der schwer lösliche Kohlenwasserstoff durch Zusatz von etwas Wasser unverändert ausgefällt werden kann. Durch Umkrystallisieren aus Aceton wird er in kompakten, bis 1 cm großen, fast farblosen Prismen erhalten; Schmp. 146–148°.

0.2241 g Sbst.: 0.7695 g  $CO_2$ , 0.1221 g  $H_2O$ . -- 0.1419 g Sbst.: 0.4884 g  $CO_2$ , 0.0796 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{22}$ . Ber. C 93.85, H 6.15.

Gef. » 93.65, 93.87, » 6.10, 6.28.

Oxydation des Tetraphenyl-butadiens.

(Darstellung von Triphenyl-acrolein.)

Das Tetraphenylbutadien wird von Kaliumpermanganat in Acetonlösung, ebenso von Natriumbichromat in Eisessig leicht oxydiert, während das Diketon dagegen beständig ist. Bei der schwierigen Reinigung des Diketons wurde versucht, den Kohlenwasserstoff durch Oxydation zu zerstören, in der Hoffnung, das Diketon von den Oxydationsprodukten dann leichter trennen zu können; die Versuche hatten aber keinen Erfolg.

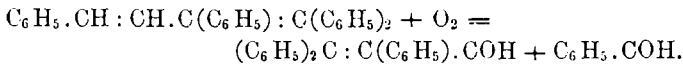
Zur Kenntnis des Oxydationsverlaufes wurde reines Butadien (2.5 g) mit überschüssigem Natriumbichromat (3 g) durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad oxydiert und nach Zusatz von Wasser in Äther aufgenommen; es wurden nur neutrale Reaktionsprodukte erhalten, und zwar Benzaldehyd (als Phenylhydrazon identifiziert) und Triphenyl-acrolein, das nur zum Teil in Äther löslich war. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird es in weißen Nadeln vom Schmp. 175° erhalten.

0.0498 g Sbst.: 0.1621 g  $CO_2$ , 0.0259 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{16}O$ . Ber. C 88.73, H 5.63.

Gef. » 88.85, » 5.88.

Die Oxydation des Tetraphenylbutadiens ist also folgendermaßen verlaufen:



Das Triphenylacrolein soll noch weiter untersucht werden.

#### Dibromid des Tetraphenyl-butadiens.

Zu 1.0 g Butadien in 10 ccm Chloroform wurde Bromlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zugegeben (1 ccm enthielt 0.0725 g Brom); Verbrauch 7.1 ccm, ber. für 1 Mol. 6.2 ccm.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt aus Äther umkrystallisiert, es stellt einen gelblichen Körper vom Schmp. 144—145° dar.

0.2081 g Sbst.: 0.4960 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 64.86, H 4.24.

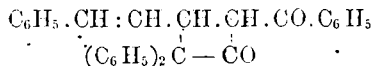
Gef. » 65.04, » 4.63.

#### Reaktionen des Triphenyl-benzoyl-ketotetramethylens.

Das Diketon wird von Brom in Chloroform nicht angegriffen; ebenso ist es, wie schon erwähnt, gegen Oxydationsmittel beständig. Beim längeren Erwärmen mit 2 Mol. Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung bildet sich ein Dioxim (Schmp. ca. 191—192°), das aber wegen zu geringer Menge noch nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte. Beim Kochen mit Natriumäthylat oder alkoholischem Ätznatron (2 Stdn.) zersetzt sich das Diketon, und zwar erhält man außer schmierigen neutralen Produkten, die wohl durch Zersetzung des Benzalacetophenons durch Alkali entstanden sind, Diphenyllessigsäure.

#### Cinnamyliden-acetophenon + Diphenylketen.

Das durch Zusammenschmelzen von 10 g Diphenylketen-Chinolin (1 Mol.) und 8 g Cinnamylidenacetophenon (2 Mol.) erhaltene Produkt besteht aus einem Gemisch von 1.1.2.6-Tetraphenylhexatrien-(1.3.5) und einem Diketon, das event. das 4.4-Diphenyl-2-benzoyl-3-cinnamenyl-ketotetramethylen darstellt.



Die Trennung und Reindarstellung dieser beiden Körper gelang auch hier wieder dadurch, daß der Kohlenwasserstoff in Äther leichter, in Aceton etwas schwerer als das Diketon löslich war.

Beim Aufnehmen des Reaktionsprodukts in heißem Äther blieb ein Teil ungelöst, und zwar das Diketon; aus dem Äther krystalli-

sierten nach dem Schütteln mit Salzsäure und Sodalösung beim Abdunsten erst weiße Spieße des Diketons, dann gelbe Prismen des Kohlenwasserstoffs aus. Das Diketon wurde zur Analyse aus Aceton umkrystallisiert; weiße Krystalle vom Schmp. 120—122°.

0.1377 g Sbst.: 0.4376 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.91, H 5.60.

Gef. » 86.68, » 5.73.

Das Hexatrien bildet, aus Aceton umkrystallisiert, gelbe Prismen vom Schmp. 158—160°.

0.1167 g Sbst.: 0.4002 g CO<sub>2</sub>, 0.0699 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 93.52, » 6.50.

#### Bromide des Tetraphenyl-hexatriens und des Diketons.

Zu 1.0 g Hexatrien in 10 cem Chloroform wurde eine Bromlösung bis zur bleibenden Färbung zu gegeben und dann abgedunstet. Das Tetrabromid stellt nach dem Waschen mit Alkohol und Äther weiße Krystalle vom Schmp. 148—150° dar.

0.1046 g Sbst.: 0.1971 g CO<sub>2</sub>, 0.0345 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 51.13, H 3.40.

Gef. » 51.40, » 3.71.

Das Diketon wurde in gleicher Weise bromiert. Die Reaktionsflüssigkeit rauchte stark infolge von Abspaltung von Bromwasserstoff. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt aus Äther umkrystallisiert: weiße Krystalle vom Schmp. 148—149°. Nach der Analyse ist aus dem primär gebildeten Dibromid durch Bromwasserstoff-Abspaltung ein Monobromderivat entstanden.

0.1600 g Sbst.: 0.4122 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 70.60, H 4.36.

Gef. » 70.25, » 4.00.

#### Sonstige Versuche.

Beim Zusammenschmelzen von Benzalacetone resp. Cinnamylidenacetone (je 2 Mol.) mit Diphenylketen-Chinolin (1 Mol.) bei 130° bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung erhält man nach dem Aufarbeiten als Reaktionsprodukte nicht krystallisierbare, hellgelbe Massen. Diese stellen wohl ein nicht zu trennendes Gemisch von Kohlenwasserstoff und Diketon dar.

Zimtsäurederivate, wie Zimtsäuremethylester, Zimtsäurediphenylamid, treten mit Diphenylketen-Chinolin kaum in Reaktion, sondern werden unverändert zurückerhalten.