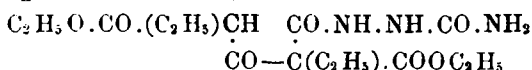






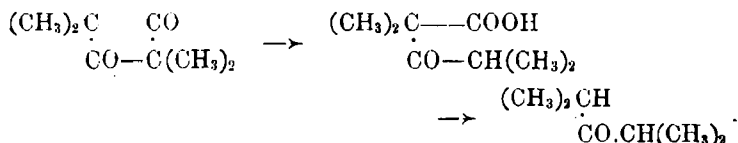
spaltung des Vierrings das Diäthyl-aceton-tricarbonsäure-diäthylester-semicarbazid, wobei auffallend ist, daß die Aufspaltung des Ringes leichter eintritt, als die Semicarbazonbildung.



Ähnliche Reaktionen wie dieses Cyclobutanderivat zeigen auch die anderen dimolekularen Keten-Polymeren. Das Tetramethyldiketocyclobutan<sup>1)</sup>, das Polymere des Dimethylketens, läßt sich ebenfalls wieder entpolymerisieren; allerdings erst bei höherer Temperatur und unter besonderen Versuchsbedingungen; es wird darüber in anderem Zusammenhang berichtet. Seine Spaltung erfolgt aber so glatt, daß sie zur Darstellung von reinem Dimethylketen verwendet werden kann:

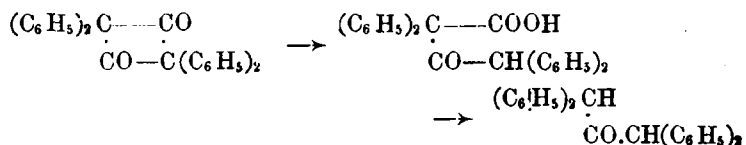


Auch durch Wasser und Anilin läßt sich dieses Cyclobutanderivat zersetzen; mit Wasser erhält man hauptsächlich Isobutyron, neben etwas Isobuttersäure:



Mit Anilin wurde Isobuttersäure-anilid erhalten. Im allgemeinen reagiert aber nach Wedekinds Versuchen<sup>2)</sup> das Cyclobutanderivat in normaler Weise als Keton und läßt sich durch Ammoniak, Phenylhydrazin und Semicarbazid nicht aufspalten.

Das dimolekulare Diphenylketen endlich, das Tetraphenyldiketocyclobutan, wird ebenfalls durch Erhitzen entpolymerisiert und durch Erwärmen mit Alkalien gespalten, und zwar in Tetraphenyl-aceton und Diphenyl-essigsäure:



<sup>1)</sup> Wedekind und Weißwange, B. 39, 1631 [1906]. Staudinger und Klever, B. 39, 968 [1906].

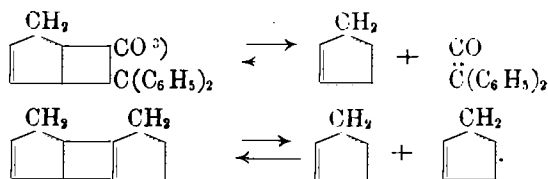
<sup>2)</sup> Wedekind und Weißwange, B. 39, 1645 [1906]. Wedekind und Miller, B. 43, 884 [1909].

Die drei beschriebenen Keten-Polymeren zeigen also ein ganz analoges Verhalten; die Reaktionen des Diäthyl-diketocyclobutan-dicarbonsäureesters sind nur dadurch auffallend, daß sie besonders leicht eintreten.

Hervorzuheben ist nochmals, daß aus zwei Keten-Molekülen durch Zusammenlagern ihrer Äthylenbindungen gesättigte Cyclobutanderivate entstehen, die mehr oder weniger leicht wieder in die Ausgangsprodukte gespalten werden können.

In der vorletzten Mitteilung ist darauf hingewiesen worden, daß auch andere Äthylenverbindungen sich in gleicher Weise zu Cyclobutanderivaten polymerisieren können, und daß sich diese ebenso entpolymerisieren lassen<sup>1)</sup>.

Weiter können dann auch zwei verschiedenartige Äthylenverbindungen sich zu einem Cyclobutanderivat zusammenlagern, das wieder gespalten werden kann. So verbindet sich Diphenylketen mit Cyclopentadien; das Anlagerungsprodukt zersetzt sich bei höherer Temperatur wieder in die Ausgangsmaterialien — ein Vorgang, der der Entpolymerisation des Dicyclopentadiens<sup>2)</sup> völlig analog ist:



## II. Heterocyclische Vierringe.

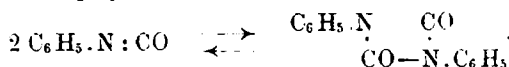
Ebenso wie sich Cyclobutanderivate aus Äthylenverbindungen bilden und wieder in solche spalten lassen, können auch gesättigte heterocyclische Vierringe aus anderen ungesättigten Verbindungen entstehen und wieder in solche zerfallen. Das Phenylisocyanat, das ja auch sonst in seinen Reaktionen den Ketenen analog ist, kann wie

<sup>1)</sup> Sehr häufig ist allerdings die Polymerisation von Äthylenderivaten zu Cyclobutanringen nicht beobachtet. Denn einmal ist die C:C-Doppelbindung in der Regel gesättigter, als gerade bei den Ketenen, die infolgedessen besonders zur Polymerisation neigen; dann tritt bei wasserstoffsubstituierten Äthylenderivaten die Polymerisation häufig auch in anderer Richtung — unter Bildung von offenen Ketten — ein, z. B. Amylen  $\longrightarrow$  Diamylen.

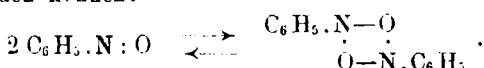
<sup>2)</sup> Krämer und Spilker, B. 29, 552 [1896]. Vergl. auch Wieland, B. 39, 1492 [1906].

<sup>3)</sup> Die Art der Bindung ist nicht bestimmt. Diphenylketen könnte sich auch in anderer Richtung an Cyclopentadien angelagert haben.

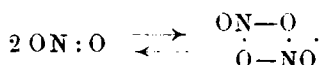
diese sich zu einem dimolekularen Körper polymerisieren, der durch Erhitzen wieder entpolymerisiert wird<sup>1)</sup>:



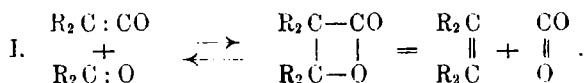
Auch Nitrosoverbindungen gehen sehr leicht in unbeständige dimolekulare Körper über<sup>2)</sup>, die folgendermaßen als Vierringderivate aufgefaßt werden können:



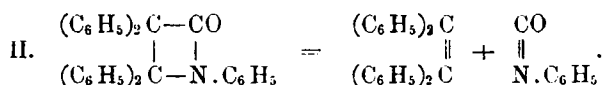
Und in gleicher Weise wäre die Bildung und der Zerfall des  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu formulieren:



Von anderen Vierringderivaten, die nicht Polymerisationsprodukte darstellen, sind vor allem die  $\beta$ -Lactone zu nennen. Sie entstehen aus carbonylhaltigen Verbindungen und Ketenen<sup>3)</sup> und zerfallen, wie schon Einhorn<sup>4)</sup> nachwies, in Äthylenderivate und Kohlensäure:



Die gleichen Reaktionen beobachtet man auch bei den  $\beta$ -Lactamen; so zerfällt das Anlagerungsprodukt von Diphenylketen an Benzylidenanilin, das  $\beta$ -Lactam der  $\alpha, \alpha, \beta$ -Triphenyl- $\beta$ -anilidopropionsäure<sup>5)</sup>, in Triphenyl-äthylen und Phenylisocyanat (vgl. Gleichung II). Das  $\beta$ -Lactam aus Benzophenon-anil und Diphenylketen<sup>6)</sup> liefert Tetraphenyl-äthylen und Phenylisocyanat:



Aber, wie sich einige  $\beta$ -Lactone auch in Keten und Carbonylverbindungen spalten können<sup>7)</sup> (vergl. Formel I), so bilden sich bei

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, B. 4, 246 [1871]; Snape, Soc. 49, 254.

<sup>2)</sup> E. Bamberger, B. 34, 3877 [1901]; 43, 1842 [1910]. Jul. Schmidt, B. 35, 2323 [1902]; 42, 1886 [1909]. Piloty, B. 31, 218 [1898].

<sup>3)</sup> Staudinger, B. 41, 1356 [1909].

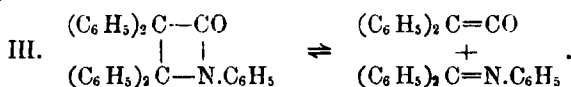
<sup>4)</sup> Einhorn, B. 16, 2211 [1883].

<sup>5)</sup> A. 356, 95.

<sup>6)</sup> Vergl. vorige Mitteilung.

<sup>7)</sup> Diese Spaltung ist bei dem Lacton des Diphenyl-carboxymethylchinols beobachtet. Vergl. B. 41, 1356 [1908].

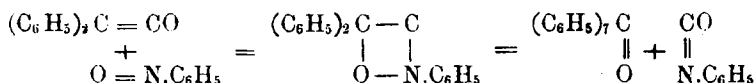
diesem  $\beta$ -Lactam beim Erhitzen die Ausgangsmaterialien zum Teil zurück:



Die Zersetzung des  $\beta$ -Lactams der  $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- $\beta$ -dimethylamidoanilido-propionsäure<sup>1)</sup> endlich erfolgt nur nach Gleichung III, eine Spaltung nach Gleichung II wurde nicht beobachtet.

Von den drei genannten  $\beta$ -Lactamen zersetzt sich der letzte Körper, der fast momentan aus den Komponenten sich bildet, am leichtesten, während der erste, der relativ langsam entsteht<sup>2)</sup>, am schwersten gespalten wird. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Bildungsgeschwindigkeit der Ringe und ihrer Beständigkeit, derart, daß die leicht sich bildenden Ringe sich auch wieder leicht zersetzen, besteht aber nicht. Denn die  $\beta$ -Lactame, die leicht gebildet werden (Gleichung III), sind sehr beständig im Vergleich zu den  $\beta$ -Lactonen, die sehr langsam entstehen (Gleichung I).

Ausgehend von den Ketenen sind durch Anlagerung an andere ungesättigte Körper, so an Körper mit N:O-, C:S-, N:N-Doppelbindung, eine ganze Reihe Vierringe synthetisiert worden, die sich alle in gleicher Weise spalten. Die Verbindungen aus Nitrosokörpern und Diphenylketen sind in der vorigen Mitteilung beschrieben, über weitere Produkte wird später berichtet.



Zur Bildung von heterocyclischen Vierringderivaten sind wieder die stark ungesättigten Ketene besonders befähigt; sonstige ungesättigte Körper neigen wenig zu analogen Reaktionen<sup>3)</sup>.

#### Zusammenfassung:

I. Gesättigte Vierringderivate können sich durch Aneinanderlagern von zwei ungesättigten Verbindungen bilden. Ob die Reaktion eintritt, hängt von der Art der Doppelbindung und den Substituenten ab.

II. Gesättigte Vierringderivate haben allgemein die Tendenz, sich in zwei ungesättigte Verbindungen zu spalten; die Ringfestigkeit ist abhängig von den Ringgliedern und den Sub-

<sup>1)</sup> Vergl. vorige Mitteilung.    <sup>2)</sup> Vergl. die Messungen A. 356, 103.

<sup>3)</sup> Nur bei dem Phenylisocyanat wurden noch solche Reaktionen beobachtet.

stituenten. Wenn die Ringkörper durch Zusammenlagern von zwei ungesättigten Körpern entstanden sind, so werden entweder wieder die Ausgangsstoffe gebildet, oder zwei neue ungesättigte Spaltungsstücke.

III. Auf solche Bildung und Spaltung von Vierringen können eine Reihe Polymerisations- und Entpolymerisationsreaktionen zurückgeführt werden.

Daß auch Sechs- und Achtringe sich in ähnlicher Weise bilden und zersetzen können, ist schon in einigen Fällen beobachtet worden (Paraldehyd  $\rightleftharpoons$  Acetaldehyd [6-Ring], Dianthracen  $\rightleftharpoons$  Anthracen [8-Ring]); über weiteres Material soll später berichtet werden. Ebenso soll untersucht werden, wie die Bildungstendenz und Festigkeit von Ringen von der Art der Ringglieder und den Substituenten abhängig ist.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Diäthyl-diketo-cyclobutan-dicarbon säureester.

(Bearbeitet von Hrn. Dr. St. Bereza<sup>1)</sup> und Hrn. cand. chem. Modrzejewski.)

*Darstellung von Diäthyl-aceton-dicarbon säureester<sup>2)</sup>.*

10 g des Polymerisationsproduktes aus Äthylketen-carbonsäureester (Sdp. 113—117° bei 0.16 mm) werden mit 50 ccm Wasser auf der Schüttelmaschine geschüttelt, und zwar so lange (drei Tage), bis sich beim Öffnen der Flasche kein Kohlensäuredruck mehr wahrnehmen läßt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat geschüttelt und mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das neutrale Öl im absoluten Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptmenge von 82—86° über, im Kolben bleibt nur ein sehr geringer Rückstand, der nicht näher untersucht wurde. Siedepunkt des reinen Esters 86—87.5°, Ausbeute 7 g. Der Ester stellt ein farbloses Öl dar, das starke Eisenchlorid-Reaktionen zeigt.

0.1964 g Sbst.: 0.4292 g CO<sub>2</sub>, 0.1484 g H<sub>2</sub>O. — 0.1440 g Sbst.: 0.3283 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 60.47, H 8.53.  
Gef. » 60.15, 60.22, » 8.47, 8.45.

Zur weiteren Identifizierung wurden 5 g des Esters mit 100 ccm verdünntem Baryt 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und so in Butyron<sup>3)</sup> übergeführt. Das Butyron wurde nach Abdestillieren

<sup>1)</sup> Karlsruhe, Dissertation 1910.

<sup>2)</sup> Dieser Ester ist schon von Pechmann dargestellt, A. 261, 181.

<sup>3)</sup> Pechmann hat analog den Dimethyl-aceton-dicarbon säureester in Diäthylketen übergeführt.

mit Wasserdampf in Äther aufgenommen, und dann sein Semicarbazon vom Schmp. 132°) dargestellt. Zur Kontrolle wurde es analysiert und mit einem aus käuflichem Butyron dargestellten Präparat verglichen.

Verseift man das Cyclobutanderivat direkt durch Kochen mit verdünnter Barytlaug, so erhält man ebenfalls Butyron, wie durch Überführen in Semicarbazon nachgewiesen wurde. Das Butyron konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden, da es von höhersiedenden Ölen, die starke Eisenchlorid-Reaktionen zeigen, begleitet ist. Diese Öle treten reichlicher auf, wenn man mit konzentrierter Barytlösung verseift. Durch Ausäthern der angesäuerten alkalischen Lösung erhält man Äthyl-malonsäure, Schmp. 110°.

Durch alkoholisches Kali wird der Vierring fast vollständig in Äthylmalonsäure gespalten: 5 g des Cyclobutanderivats werden mit einer Lösung von 4 g Kali in 25 ccm Alkohol in der Kälte versetzt und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit scheidet sich das äthylmalonsaure Kalium als weiße Krystallmasse aus, die nach einem Tage abfiltriert wurde. Aus dem Salz wurde nach dem Lösen in Wasser, Ansäuern und Ausäthern die freie Äthylmalonsäure gewonnen; Schmp. 110°.

#### Diäthyl-aceton-tricarbonsäure-diäthylester-semicarbazid.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von 2 g Cyclobutanderivat mit einer Lösung von 3 g Semicarbazidchlorhydrat und 3 g Kaliumacetat tritt unter schwachem Erwärmen Reaktion ein. Nach 24-stündigem Stehen wurde abgedunstet und die ausgeschiedenen weißen Krystalle aus Benzol umkrystallisiert; Schmp. 140°. Der Körper gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

0.1140 g Sbst.: 0.2090 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O. — 0.1260 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 746 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.14, H 6.96, N 11.70.

Gef. » 50.00, » 7.11, » 11.96.

#### Tetramethyl-diketo-cyclobutan.

(Bearbeitet von Hrn. Dipl.-Ing. J. Mayer<sup>2)</sup>)

##### *Aufspaltung mit Anilin.*

2 g Diketon werden mit 6 g Anilin 2 Stunden im Bombenrohr auf ca. 200° erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Anilins und des Lösungsmittels hinterbleibt eine Masse, die noch etwas unverändertes Diketon enthält. Dieses kann durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad wegsublimiert werden. Der Rückstand wurde dann

<sup>1)</sup> Dilthey, B. 34, 2123 [1901]. (Schmp. 133°.)

<sup>2)</sup> Karlsruhe, Diplomarbeit 1910.



mit Petroläther ausgezogen, und 1.2 g Isobuttersäure-anilid vom Schmp. 100—101° (Mischprobe) erhalten.

Um das eventuelle Zwischenprodukt, das Tetramethyl-acetessigsäure-anilid darzustellen, haben wir 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. Diketon in ätherischer Lösung einwirken lassen, und nur auf 150° erhitzt. Neben viel unangegriffenem Diketon erhält man ein Körpergemisch, das aus Isobuttersäureanilid und einem neuen, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 95—96° schmelzenden Stoff besteht. Die Konstitution dieses Körpers wurde bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Nach Analysen ist er aber nicht das gesuchte Produkt.

*Aufspaltung mit Wasser resp. Alkalien.*

3.5 g Diketon werden mit 7 ccm Wasser im Rohr 7 Stunden auf ca. 160—180° erhitzt. Beim Kochen war ein starker Kohlensäure-Druck bemerkbar. Das Öl, das sich bei der Reaktion gebildet hatte, wurde von der wäßrigen Schicht getrennt, mit etwas Sodalösung und Wasser gewaschen, und zeigte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen konstanten Siedepunkt von 123°, besteht also aus reinem Isobutyron<sup>1)</sup>. Ausbeute 2.6 g statt 2.8 g.

Die Aufspaltung des Vierrings kann auch durch Kochen mit Natronlauge bewirkt werden; und zwar wurden 3 g des Diketons 15 Stunden mit 20 ccm verdünnter Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Das entstandene Öl ist ebenfalls reines Isobutyron (Sdp. 123°). Ausbeute 2.1 g statt 2.4 g. In den wäßrigen Anteilen konnten — beim zweiten Versuch nach dem Ansäuern — durch Ausäthern in beiden Fällen Spuren von Säure erhalten werden, die durch den Geruch als Isobuttersäure erkannt wurde. Zur Kontrolle wurde das Isobutyron analysiert:

0.2106 g Sbst.: 0.5663 g CO<sub>2</sub>, 0.2262 g H<sub>2</sub>O. — 0.1589 g Sbst.: 0.4280 g CO<sub>2</sub>, 0.1693 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 73.61, H 12.36.

Gef. » 73.46, » 11.92.

Weiter wurde es in das Semicarbazon übergeführt, das mittlerweile von A. Haller und E. Bauer<sup>2)</sup> dargestellt worden ist. Es hat nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmp. 157°, während die genannten Autoren ihn als bei 143—144° liegend angeben.

0.1643 g Sbst.: 0.3378 g CO<sub>2</sub>, 0.1473 g H<sub>2</sub>O. — 0.1146 g Sbst.: 24.70 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 56.00, H 10.00, N 24.67.

Gef. » 56.05, » 10.02, » 24.74.

<sup>1)</sup> Sdp. 123.5°. B. 24, 1309.

<sup>2)</sup> C. 1910, I, 1698.

Tetraphenyl-diketo-cyclobutan.  
(Nach Versuchen von Hrn. Dr. H. Göller.)

*Polymerisation von Diphenylketen.*

Das Diphenylketen wird am besten in Form von Diphenylketen-Chinolin polymerisiert, welches sich bei höherer Temperatur in Diphenylketen und Chinolin zersetzt. 100 g Diphenylketen-Chinolin werden in Portionen von je 10 g mit 20 ccm Benzol 80 Stunden in Bombenröhren auf ca. 170° erhitzt. Bei kürzerem Erhitzen (40 Stdn.) ist noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, ebenso bei längerem Erhitzen (80 Stunden) auf tiefere Temperatur. Es resultiert eine tiefviolette Lösung, die mit Krystallen des Tetraphenyl-diketo-cyclobutans durchsetzt ist. Durch Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther wird die Hauptmenge des Produkts gewonnen (ca. 6 g). Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Chinolins, dann mit Sodalösung geschüttelt, und so geringe Mengen Diphenyl-essigsäure entfernt, die aus noch unverändertem Diphenylketen stammen. In der rotviolettten Benzollösung befinden sich außer schmierigen Substanzen zwei Polymerisationsprodukte, einmal geringe Mengen des Cyclobutans und dann größere Mengen eines bei 176° schmelzenden neuen polymeren Körpers, der noch weiter untersucht wird. In Schwefelkohlenstoff ist der erste Körper schwerer löslich als der andere, und beide können so von einander getrennt werden. Von dem Cyclobutanderivat wurden im ganzen 7½ g gewonnen, von dem zweiten Polymeren 41 g.

Das Tetraphenyl-diketocyclobutan ist in Äther und Alkohol fast unlöslich; aus viel heißem Eisessig, Essigester oder Benzol kann es umkrystallisiert werden, und wird in weißen Nadeln, die bei 244—245° schmelzen, erhalten.

0.1451 g Sbst.: 0.4595 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.1290 g Sbst.: 0.4094 g CO<sub>2</sub>, 0.0618 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. C 86.56, H 5.19.  
Gef. » 86.37, 86.55, » 5.21, 5.35.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmanns Siedepunktmethode.

0.1240 g Sbst. in 12.8 g Benzol; T<sub>2</sub>—T<sub>1</sub> = 0.059°.

(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. 388. Gef. 426.

Der Körper schmilzt unzersetzt, er ist also recht beständig<sup>1)</sup>; erst bei höherem Erhitzen tritt Spaltung in Diphenylketen ein. Eine kleine

<sup>1)</sup> Die Beständigkeit des Tetraphenyl-diketocyclobutans ist sehr auffallend, wenn man es mit dem Diphenylketen-Chinolin oder der  $\alpha, \alpha, \beta$ -Triphenyl- $\beta$ -anilidopropionsäure vergleicht. Vergl. A. 374, 11. Aus der Zersetzlichkeit der beiden letzten Körper, sowie des Hexaphenyläthans, sollte man schließen,

Probe ( $\frac{1}{2}$  g) wird unter Durchleiten eines trocknen Kohlensäurestroms aus einem kleinen Kölbchen destilliert. Im orangegefärbten Destillat läßt sich das Diphenylketen nach Zusatz einer ätherischen Anilininlösung als Diphenylessigsäureanilid (Schmp.  $180^{\circ}$ , Mischprobe) nachweisen.

*Tetraphenyl-aceton.*

1 g des Cyclobutanderivats wird mit 2 ccm 50-proz. Kalilauge und 15 ccm Methylalkohol 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Es wird dabei in das Tetraphenyl-aceton verwandelt, das sich in weißen Nadeln ausscheidet, die nach dem Erkalten abfiltriert werden und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei  $135^{\circ}$  schmelzen. Das Keton ist bei höherem Erhitzen merkwürdig beständig; es kann in kleinen Mengen unzersetzt destilliert werden und geht dabei nicht, wie man erwarten sollte, in das Vorländer'sche Tetraphenylallen<sup>1)</sup> über.

0.1162 g Subst.: 0.3799 g  $\text{CO}_2$ , 0.0646 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 89.48, H 6.12.

Gef. » 89.21, » 6.22.

Aus der alkoholisch-alkalischen Mutterlauge wird nach Vertreiben des Alkohols und Abfiltrieren von noch etwas ausgeschiedenem Keton durch Ansäuern Diphenyl-essigsäure, das zweite Spaltungsstück des Cyclobutanrings, erhalten.

*Diphenylketen und Cyclopentadien.*

Das Anlagerungsprodukt wurde schon früher beschrieben<sup>2)</sup>. Bei  $89-90^{\circ}$  schmilzt es unverändert, bei  $150^{\circ}$  beginnt eine Zersetzung unter Gasentwicklung, die bei  $180^{\circ}$  sehr stürmisch wird. Es ist dabei deutlich der Geruch nach Cyclopentadien wahrnehmbar. Um die Spaltungsstücke zu isolieren, haben wir 5 g aus einem Claisen-Kolben, der mit zwei hintereinander geschalteten Reagensgläsern mit Ansatz verbunden war, im Vakuum bei 15 mm destilliert. Der Apparat wurde vor dem Versuch mit Kohlensäure gefüllt und das zweite Reagenrohr auf  $-80^{\circ}$  gekühlt. Beim allmählichen Erhitzen des Kolbens von  $160^{\circ}$  auf  $180^{\circ}$  destillierte unter stürmischer Zersetzung der Substanz zuerst das Cyclopentadien ab, und wurde in der auf  $-80^{\circ}$  gekühlten Vorlage kondensiert (0.95 g). (Verluste treten wahrscheinlich infolge

daß Phenylsubstitution die Beständigkeit einer C:C-Bindung herabsetzt, und man sollte weiter vermuten, daß gerade das phenylierte Cyclobutanderivat ein sehr unbeständiger Körper sei. Vergl. A. 356, 69.

<sup>1)</sup> D. Vorländer und C. Siebert, B. 39, 1024 [1906].

<sup>2)</sup> A. 356, 94.

der Flüchtigkeit der Substanz ein). Dann geht das Diphenylketen als orange gefärbtes Öl über und wird in der ersten Vorlage aufgefangen. Siedepunkt des Ketens 145—150<sup>o</sup><sup>1)</sup> bei 15 mm. Ausbeute 2.1 g. Im Kolben bleibt eine geringe Menge nicht krystallisierter Substanz zurück.

#### Zersetzung der $\beta$ -Lactame.

(Bearbeitet von Dr. H. Göller.)

##### *$\beta$ -Lactam der $\alpha, \alpha, \beta$ -Triphenyl- $\beta$ -anilido-propionsäure<sup>2)</sup>.*

Das bei 159--160<sup>o</sup> schmelzende  $\beta$ -Lactam ist selbst bei höherem Erhitzen recht beständig. Z. B. kann 1 g ohne bedeutende Zersetzung destilliert werden. Um die Spaltungsstücke, Triphenyl-äthylen und Phenylisocyanat nachzuweisen, haben wir 1 g in einem Reagenrohr unter Rückfluß gekocht unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestroms, wobei das leichter flüchtige Phenylisocyanat in ein vorgelegtes U-Rohr mit Anilin übergetrieben und so in Diphenylharnstoff übergeführt wird. Der Rückstand, der, wie am Geruch zu erkennen war, noch Phenylisocyanat enthielt, wurde mit heißem Petroläther öfter ausgezogen und so außer dem Phenylisocyanat das zweite Spaltungsstück, das Triphenyläthylen, entfernt. Die ungelösten Teile bestehen neben harzigen Produkten aus unverändertem  $\beta$ -Lactam. Durch Zusatz von Wasser zu der Petrolätherlösung wurde Phenylisocyanat in Diphenylharnstoff übergeführt; beim Erkalten der konzentrierten Petrolätherlösung schied sich dann Triphenyläthylen in geringer Menge aus (Schmp. 75<sup>o</sup>), das mit einem auf anderem Wege dargestellten Produkt<sup>3)</sup> durch Mischprobe identifiziert wurde.

##### *$\beta$ -Lactam der $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- $\beta$ -anilido-propionsäure<sup>4)</sup>.*

Das Lactam färbt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (190—191<sup>o</sup>) gelb, bei höherer Temperatur orange, infolge Zersetzung in Diphenylketen.

5 g Lactam wurden aus einem Fraktionierkolben unter Durchleiten von trockner Kohlensäure mit freier Flamme sehr langsam überdestilliert; in dem Kolben bleibt ein geringer harziger Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde (ev. Diphenylketen-Zersetzungsprodukte). Das Destillat, eine braunrote, dicke Flüssigkeit, enthält die vier Spaltungsstücke des Vierrings; zu ihrem Nachweis wird sofort mit niedrigsiedendem Petroläther versetzt, wobei Tetraphenyl-äthylen (Schmp.

<sup>1)</sup> Sdp. 146<sup>o</sup> bei 12 mm. B. 38, 1736.      <sup>2)</sup> A. 356, 95.

<sup>3)</sup> Es wurde von Hrn. cand. chem. N. Kon aus Benzaldehyd-anil und Diphenylketen gewonnen.

<sup>4)</sup> Vergl. vorige Mitteilung. B. 44; 369 u. 373 [1911].

220°) als feines Pulver ungelöst bleibt, das aus Eisessig umkrystallisiert wird. Das orange gefärbte Petroläther-Filtrat wurde nach Zusatz von größeren Mengen absoluten Äthers mit Wasser geschüttelt und so das Keten in die Diphenyllessigsäure (Schmp. 145°) übergeführt<sup>1)</sup>, die durch Ausziehen mit Sodalösung entfernt wurde. Das Phenylisocyanat geht durch die Berührung mit Wasser in Diphenylharustoff (Schmp. 135°) über, der sich bei längerem Stehen aus der Äther-Petroläther-Lösung ausscheidet. Beim völligen Verdampfen der Lösungsmittel bleibt das Benzophenon-anil (Schmp. 109°) in gut ausgebildeten Krystallen zurück.

*β-Lactam der α,α,β,β-Tetraphenyl-β-dimethylamidoanilido-propionsäure*<sup>2)</sup>.

Das Lactam zersetzt sich bei seinem Schmelzpunkt (bei ca. 200°), der infolge der Zersetzung unscharf ist, schon sehr weitgehend unter Bildung von Diphenylketen, wie man am Auftreten der starken Färbung wahrnehmen kann.

Beim mehrstündigen Erhitzen einer größeren Menge (ca. 3 g) in einem Fraktionierkolben unter vermindertem Druck (15 mm) auf 200—250° destilliert in die Vorlage ein orangegefärbtes Öl, das hauptsächlich aus Diphenylketen besteht (durch Überführen in Diphenyllessigsäure identifiziert). Dimethylamido-phenylisocyanat war nicht mit Sicherheit nachzuweisen; der Rückstand der Destillation enthielt außer Schmierem noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial; Tetraphenyläthylen wurde darin nicht aufgefunden.

### 73. H. Staudinger:

#### Über Ketene. 17. Mitteilung: Phenylketen und Methylketen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Februar 1911.)

Da man den aus Äthyl-brom-malonestersäure-chlorid durch Halogenentziehung mittels Zink nur schwer darstellbaren unbeständigen Äthylketencarbonsäureester<sup>3)</sup> leicht aus dem Diäthyl-diketo-cyclobutan-dicarbonsäureester erhält, so wurden Versuche unternommen, auch das sehr unbeständige und sehr leicht polymerisierbare Phenylketen<sup>4)</sup> durch Entpolymerisation seines Polymeren in reiner Form zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Die Petroläther-Lösung darf nicht direkt mit Wasser geschüttelt werden, da sich sonst Diphenyllessigsäureanhydrid bildet (vergl. A. 356, 76) und so die Trennung erschwert wird.

<sup>2)</sup> Vergl. Fußnote 4, S. 532.

<sup>3)</sup> Staudinger und Bereza, B. 42, 4910 [1909].

<sup>4)</sup> B. 38, 1739 [1905].