

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.

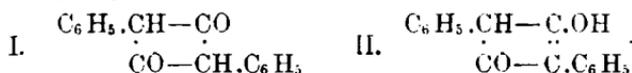
<sup>1)</sup> Die Petroläther-Lösung darf nicht direkt mit Wasser geschüttelt werden, da sich sonst Diphenyllessigsäureanhydrid bildet (vergl. A. 356, 76) und so die Trennung erschwert wird.

<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].

Läßt man auf Phenyl-chlor-essigsäurechlorid Zink in ätherischer Lösung einwirken und dann die Lösung einige Zeit stehen, so erhält man Polymerisationsprodukte des primär entstandenen Phenylketens, und zwar zwei dimolekulare Körper, die nach ihrer Bildung und ihren Reaktionen als Cyclobutanderivate aufzufassen sind: das 1.3-Diphenyl-2.4-diketo-cyclobutan (I.) und seine *aci*-Form, das 1.3-Diphenyl-cyclobuten-4-ol-2-on (II.).



Beide Körper entstehen nur in geringer Menge, hauptsächlich bilden sich viel harzige Stoffe. Das trimolekulare Polymerisationsprodukt des Phenylketens, das Pyrononderivat, das E. Wedekind<sup>1)</sup> aus Phenylacetylchlorid dargestellt hat, wurde hier nicht erhalten.

Das Diphenyl-diketocyclobutan spaltet sich nicht beim Erhitzen, und deshalb war das reine Phenylketen nicht zu gewinnen.

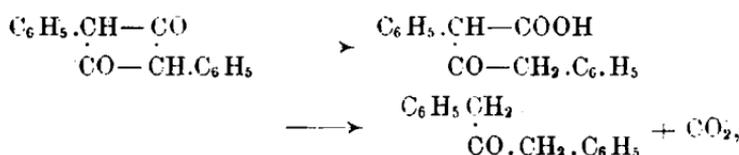
Ganz verdünnte Lösungen des Phenylketens erhält man aber, wenn man Phenyl-chlor-essigsäurechlorid auf Zink einwirken läßt, und das Reaktionsprodukt sofort aufarbeitet. Weitere Reaktionen ließen sich jedoch mit diesen Lösungen wegen der Unbeständigkeit des Ketens nicht ausführen.

Das Phenylketen müßte sich wie ein Aldoketen verhalten, da es dem Benzaldehyd entspricht<sup>2)</sup>:



es sollte also nicht autoxydabel sein und sich ferner nicht an Körper mit Doppelbindungen anlagern.

Das Cyclobutanderivat zeigt, obwohl es sich nicht entpolymerisieren ließ, sonst die in der vorigen Arbeit bei den anderen Ketens-Polymeren beschriebenen Spaltungsreaktionen, die es als  $\beta$ -Diketon charakterisieren. Durch Erhitzen mit Natronlauge geht es in Dibenzylketon über:



mit Ammoniak bildet sich Diphenyl-acetamid<sup>3)</sup>:

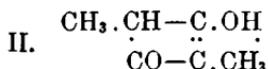
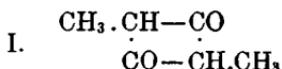


<sup>1)</sup> A. 378, 261.    <sup>2)</sup> Staudinger und Klever, B. 41, 906 [1908].

<sup>3)</sup> Walther und Schickler, J. pr. [2] 55, 354.

Beide Reaktionen verlaufen aber nicht quantitativ; ein Teil des  $\beta$ -Diketons wird umgelagert in seine Enolform, die ja auch als Polymerisationsprodukt des Phenylketens auftritt. Die Verbindung ist eine einbasische Säure, die sich in Alkalien unverändert löst, und auch davon in der Wärme nicht gespalten wird. Ihr Verhalten beim Erhitzen konnte wegen zu geringer Menge nicht geprüft werden. In ihrer Zusammensetzung und den Eigenschaften entspricht sie vollständig dem von Schroeter und Stassen<sup>1)</sup> dargestellten Dimethyl-cyclobutenolon, das durch Polymerisation des Methylketens erhalten wird.

Ganz ähnlich wie das Phenylketen verhält sich das Methylketen<sup>2)</sup>. Es ist auch äußerst leicht polymerisierbar. Aus  $\alpha$ -Brom-propionylbromid erhält man es nur in sehr geringer Ausbeute (6—8 %) und in ganz verdünnter, 0.3—0.5-prozentiger ätherischer Lösung. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. W. Klever konnte das Methylketen im Vakuum aus einer solchen Lösung abdestilliert und durch Fraktionieren im Vakuum ziemlich rein erhalten werden. Wenn man aber das in flüssiger Luft kondensierte Keten sich auf gewöhnliche Temperatur erwärmen läßt, so polymerisiert es sich momentan unter heftigem Aufsieden, und es entsteht neben einem festen Körper, der das von Schroeter und Stassen beschriebene Dimethyl-cyclobutenolon (II.) darstellt, ein sehr flüchtiger, stechend riechender Körper, der wohl aus dem Dimethyl-diketo-cyclobutan (I.) besteht, wegen zu geringer Menge aber nicht näher charakterisiert werden konnte.



Das Dimethyl-cyclobutenolon konnte in etwas größerer Menge durch Stehenlassen von verdünnten Methylketenlösungen gewonnen werden; nebenher bildet sich wohl das Diketon, das aber auch hier nicht zu isolieren war. Die Enolverbindung ist eine einbasische Säure und ist, wie das Diphenyl-cyclobutenolon, in alkalischer Lösung beständig, zeigt also nicht die Spaltungsreaktionen der  $\beta$ -Diketo-cyclobutan-Derivate. Ferner ist es durch Erhitzen nicht zu Methylketen zu entpolymerisieren. Es ist zu erwarten, daß überhaupt die ungesättigten Cyclobutanderivate im Gegensatz zu den gesättigten, nicht die Tendenz haben, in zwei Spaltungsstücke zu zerfallen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 40, 1604 [1907].

<sup>2)</sup> Vorl. Mitteilung Staudinger und Klever, B. 41, 906 [1908].

<sup>3)</sup> Vergl. dagegen Willstätter und Schmädel, B. 38, 1994 [1905], über den Zerfall des Cyclobutins.

Da die beschriebenen beiden Enolverbindungen gegen Alkalien beständig sind, da sie ferner feste, höherschmelzende Körper darstellen, so ist dem flüssigen, sehr unbeständigen dimolekularen Polymerisationsprodukt des einfachen Ketens nicht, wie das früher<sup>1)</sup> auf Grund einer Molekularrefraktionsbestimmung von Chick und Wilsmore<sup>2)</sup> geschah, die Formel eines Cyclobutenolons zuzuerteilen, sondern dieses stellt das einfache Diketocyclobutan dar, dessen Verhalten sich völlig dem des Diäthyl-diketocyclobutan-dicarbonensäureesters, wie dem des Diphenyl-diketocyclobutans anschließt. Diese Auffassung vertreten auch die beiden genannten Autoren in einer neueren Mitteilung<sup>3)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### Phenylketen.

[Bearbeitet von Hrn. Dr. St. Bereza<sup>4)</sup>.]

#### *Darstellung des Phenyl-chlor-essigsäurechlorids.*

Das Phenylchloroessigsäurechlorid erhält man nach der Vorschrift von Bischoff und Walden<sup>5)</sup> in einer Ausbeute von ca. 50 %. Um die Ausbeute zu erhöhen, haben wir bei der Darstellung zuerst Lösungsmittel zugesetzt; in ätherischer Lösung entsteht aber gar kein Chlorid, sondern ein phosphorhaltiger Körper vom Schmp. 165—168°; event. ein Phosphorsäureester<sup>6)</sup>. In Phosphoroxchloridlösung ist die Ausbeute nur 38 %. Da demnach die Gegenwart von Phosphoroxchlorid der Bildung des gesuchten Chlorids schädlich ist, so wurden 1 Mol. Mandelsäure und 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Kolben mit absteigendem Kühler bei 120—140° ca. 4 Stdn. auf einander einwirken gelassen und so ein großer Teil des sich bildenden Phosphoroxchlorids sofort abdestilliert. Dadurch stieg die Ausbeute auf 66 %. Die Temperatur ist dabei so zu regeln, daß die Reaktion nicht zu heftig verläuft. Das Chlorid wurde durch Vakuumdestillation isoliert; Sdp. 110°<sup>5)</sup> bei 14 mm.

#### *Darstellung von Phenylketen-Lösungen.*

Das Phenylchloroessigsäurechlorid reagiert mit Zink nicht so heftig wie das Diphenylchloroessigsäurechlorid. Die Reaktion wird erst durch

<sup>1)</sup> Staudinger und Bereza, B. 42, 4912 [1909].

<sup>2)</sup> Soc. 93, 946.    <sup>3)</sup> Soc. 97, 1978.

<sup>4)</sup> Dissert. Karlsruhe, 1910.    <sup>5)</sup> A. 279, 127. Sdp. 126° bei 45 mm.

<sup>6)</sup> Derartige Phosphorsäureester sind von Bischoff und Walden von anderen  $\alpha$ -Oxysäurederivaten beschrieben. A. 279, 177. Auch die Atrolactinsäure läßt sich nach Versuchen von Hrn. Dr. Ruzicka in verdünnter Lösung schlechter chlorieren. Dissert., Karlsruhe 1911.

Kochen zu Ende geführt; bei der großen Polymerisationsfähigkeit des Phenylketens ist dies natürlich ungünstig.

13 g Phenylchloroessigsäurechlorid in 100 ccm absolutem Äther wurden zu 10 g Zink langsam zufließen gelassen, und zwar wurde vorsichtshalber in Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet, da nicht bekannt ist, ob das Phenylketen sich autoxydiert. Beim Erwärmen tritt anfangs eine heftige Reaktion ein, und die Flüssigkeit färbt sich deutlich gelb; danach könnte das Phenylketen farbig sein<sup>1)</sup>. Die anfänglich klare Lösung wird dann plötzlich trübe und entfärbt sich dabei fast völlig, vielleicht infolge von Polymerisation des Phenylketens durch das Chlorzink. Diese Beobachtung wurde bei jeder Phenylketen-Darstellung gemacht. Zum Schluß wird noch ca. 5 Minuten aufgekocht, mit 200 ccm niedrigsiedendem Petroläther versetzt, die von ausgeschiedenem Zinkchlorid abgegossene Äther-Petroläther-Lösung mit Anilin versetzt und so das entstandene Phenylketen in Phenyl-essigsäure-anilid übergeführt. Ausbeute 2 g = 13.5 %; Schmp. 116°, Mischprobe. Versetzt man die Äther-Petroläther-Lösung mit Wasser, so kann man durch Ausziehen mit Sodalösung, Ansäuern und Ausäthern derselben Phenyl-essigsäure gewinnen. Schmp. 76°.

Um das Phenylketen zu isolieren, haben wir die Äther-Petroläther-Lösung durch Abdestillieren auf ca.  $\frac{1}{3}$  konzentriert, nochmals mit 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther versetzt, um Reste des Chlorzinks zu entfernen, und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet. Im Rückstand ist kein Phenylketen mehr nachzuweisen; er enthält neben öligen Substanzen nur Polymerisationsprodukte des Ketens.

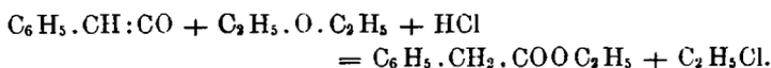
Unterbricht man bei der Darstellung des Phenylketens, um seine starke Polymerisation zu vermeiden, die Reaktion in dem ersten Stadium, gibt also sofort zu der klaren, gelben Lösung Petroläther zu, so bleibt noch sehr viel Phenylchloroessigsäurechlorid unverändert. Verdünnt man die ätherische Lösung des Chlorids sofort mit Petroläther in der Absicht, schon während der Reaktion das polymerisierend wirkende Chlorzink auszuschcheiden, so reagiert das Chlorid mit dem Zink nur sehr schwach und tritt auch bei längerem Kochen größtenteils nicht in Reaktion.

#### Polymerisationsprodukte des Phenylketens.

Läßt man, wie eben beschrieben, Phenylchloroessigsäurechlorid (57 g) auf Zinkspäne (45 g) in 300 ccm absolutem Äther einwirken,

<sup>1)</sup> Wenn diese Farbe von dem Phenylketen und nicht von Nebenprodukten herrührt, so würde dieses Ketten eine Mittelstellung zwischen den farblosen Aldoketenen und den farbigen Ketoketenen einnehmen.

und nach Zusatz von 600 ccm niedrigsiedendem Petroläther 2 Stunden stehen, so hat sich alles Phenylketen polymerisiert. Die Äther-Petroläther-Lösung wird von ausgeschiedenen öligen Produkten und vom Chlorzink abgegossen, mit Wasser und Salzsäure zur Entfernung von geringen Resten Chlorzink geschüttelt, dann wird mit Sodalösung das Diphenyl-diketo-cyclobutenolon ausgezogen; beim Ansäuern fällt es in weißen Flocken aus, wird rasch abfiltriert und gut ausgewaschen. Ausbeute  $\frac{1}{2}$  g. Die Äther-Petroläther-Lösung wird dann im Vakuum abgedampft, wobei sich das neutrale Diketon in weißen Krystallen abscheidet. 3.5 g = 10 % Ausbeute. Die Krystalle werden von beigemengtem Öl durch Absaugen getrennt. Das Öl, ca. 4 g, enthält noch Diketon, das nicht auskrystallisiert, aber durch Überführen in die *aci*-Form nach Erwärmen mit Natronlauge nachgewiesen werden kann; ca.  $\frac{1}{2}$  g. Die neutralen, in Natronlauge nicht löslichen Öle, die durch Ausäthern abgetrennt werden, enthalten Benzaldehyd und Dibenzylketon, Spaltprodukte des Diketons, ferner etwas Phenyl-essigsäureester, der aus Phenylketen und Äther bei Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink entstanden sein kann<sup>1)</sup>:



Hauptsächlich bestehen die neutralen Öle aus im Vakuum nicht destillierbaren Substanzen, die nicht untersucht wurden.

Der größte Teil der Reaktionsprodukte aus Phenylchloroessigsäurechlorid und Zink fällt beim Petroläther-Zusatz mit dem Chlorzink aus und besteht aus harzigen Substanzen, die etwas Säure enthalten. Dieser Niederschlag wurde in Äther aufgelöst, mit Wasser und Salzsäure das Chlorzink entfernt, dann mit Sodalösung die Säure ausgezogen, und so ca. 1 g der *aci*-Form des Diketons und 1 g Phenyl-essigsäure gewonnen. Die neutralen harzigen Bestandteile wurden nicht untersucht.

Bei der geringen Ausbeute an Keten-Polymeren wurden die Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise abgeändert; so z. B. wurde in Essigesterlösung gearbeitet und Phenylbromoessigsäurebromid<sup>2)</sup> als Ausgangsmaterial angewendet, aber ohne Erfolg.

<sup>1)</sup> Vergl. die analoge Bildung von Diphenylessigsäureester aus Diphenylketen, B. 38, 1737 [1905].

<sup>2)</sup> Dargestellt aus Mandelsäure und Phosphorpentabromid. Das Bromid enthält etwas Benzalbromid, das durch Kohlenoxyd-Abspaltung entstanden ist; vergl. Bistrzycki, B. 41, 686 [1908], denn bei der Reaktion entsteht etwas Stilben.

## 1.3-Diphenyl-2.4-diketo-cyclobutan.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Petroläther erst beim Erwärmen. Dreimal aus Petroläther umkrystallisiert, bildet er Blättchen vom Schmp. 73°. Bei längerem Aufbewahren — nach ca. 2 Monaten — zersetzt sich der Körper unter Auftreten von Benzaldehyd-Geruch zu einem gelben Öl.

0.1310 g Sbst.: 0.3911 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O.  
 (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. C 81.36, H 5.08.  
 Gef. » 81.42, » 5.40.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode.

I. 13.7 g Benzol; 0.2148 g Sbst.: T<sub>1</sub>—T<sub>2</sub> = 0.347°. — II. 13.7 g Benzol; 0.4170 g Sbst.: T<sub>1</sub>—T<sub>3</sub> = 0.660°.

(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 236. Gef. Mol.-Gew. I. 226, II. 230.6.

Mit Eisenchlorid gibt das Diketon in methylalkoholischer Lösung keine Färbung, auch reagiert es nicht mit Phenylisocyanat; eine Bromlösung wird nicht entfärbt. Im absoluten Vakuum läßt es sich zum Teil unzersetzt destillieren, Sdp. ca. 133°. Auch bei höherem Erhitzen wurde keine Spaltung in Phenylketen beobachtet. Mit Semicarbazid erhält man ein Reaktionsprodukt, das bei 220—230° unter Zersetzung schmilzt, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und deshalb nicht rein dargestellt werden konnte. Nach der Analyse stellt es wahrscheinlich ein Disemicarbazon dar.

Diphenyl-acetessigsäureamid<sup>1)</sup>.

1 g des Diphenyl-diketocyclobutans wird in 10 ccm Methylalkohol gelöst und die gekühlte Lösung tropfenweise mit 5 Tropfen konzentriertem Ammoniak versetzt. Nach einigen Augenblicken scheidet sich das Diphenyl-acetessigsäureamid in weißen Blättchen aus, und wird nach 2 Minuten nach Zusatz von etwas Wasser abfiltriert; ca. 1/2 g. Durch Ansäuern der Mutterlauge wird 1/2 g der *aci*-Form des Diketons ausgeschieden. Das Amid wird aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 160—162°. Es gibt mit Eisenchloridlösung die für substituierte Acetessigsäuren charakteristische dunkelrotviolette Färbung.

0.0830 g Sbst.: 0.2316 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.2274 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.  
 Gef. » 76.10, » 6.21, » 5.49.

## 1.3-Diphenyl-cyclobuten-4-ol-2-on.

2 g des Diphenyl-diketocyclobutans werden mit 20 ccm 5-prozentiger Natronlauge schwach erwärmt. Der größte Teil (ca. 2/3) geht

<sup>1)</sup> Walther und Schickler, J. pr. [2] 53, 354. Schmp. 162—164°.

dabei in Lösung, zum Teil scheidet sich das Dibenzylketon ölig aus, und die Lösung riecht deutlich nach Benzaldehyd. Nach dem Abkühlen werden die neutralen Teile durch Ausäthern entfernt und die alkalische Lösung in der Kälte angesäuert. Es fällt das *aci*-Diphenyldiketocyclobutan in einer Ausbeute von ca. 1.5 g aus. Dasselbe Produkt wird auch beim Behandeln des Diketocyclobutans mit Baryt oder mit Ammoniak erhalten (neben Diphenylacetessigsäureamid), nur sind die Ausbeuten geringer. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Äther, Essigester schwer, in Alkohol, Aceton leicht löslich. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol verschmiert sie zum Teil unter Auftreten des Benzaldehyd-Geruches. Sie schmilzt dann bei 150°, ist aber nicht ganz rein, was aus folgenden Analysen hervorgeht.

0.1242 g Sbst.: 0.3676 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.1318 g Sbst.: 0.3908 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.36, H 5.08.  
Gef. » 80.72, 80.87, » 5.35, 5.28.

Aus einem Gemisch von Benzol und reinem Essigester krystallisiert die Verbindung besser. Sie schmilzt dann bei 160° und enthält 1/2 Molekül Krystallbenzol.

0.1180 g Sbst.: 0.3592 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1114 g Sbst.: 0.3390 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1176 g Sbst.: 0.3572 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, 1/2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Ber. C 82.91, H 5.46.  
Gef. » 83.02, 82.99, 82.84, » 5.78, 6.08, 5.73.

Die Verbindung verliert das Krystallbenzol beim Erhitzen auf 100°.

0.1336 g Sbst. verloren 0.0192 g.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, 1/2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Ber. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 14.18. Gef. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 14.37.

Die Substanz läßt sich als eine einbasische Säure titrieren.

0.1676 g Sbst. verbrauchten 7.05 ccm 1/10-n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Äquiv.-Gew. 236. Gef. Äquiv.-Gew. 237.7.

Mit Eisenchlorid gibt die *aci*-Form in Methylalkohollösung sofort eine dunkelvioletten Färbung. Eine Brom- oder Permanganatlösung wird sofort entfärbt. Gegen Wasser und verdünnte Säuren ist sie sehr empfindlich und wird schon beim kurzen Erwärmen damit verändert unter Auftreten von Benzaldehyd-Geruch und Bildung eines harzigen, nicht näher untersuchten Körpers. Auch beim Aufbewahren zersetzt sich der Stoff sehr schnell. In alkalischer Lösung dagegen kann der Körper ohne Veränderung längere Zeit gekocht werden.

Nachweis des Dibenzylketons. Der beim Behandeln des Diketons mit Natronlauge erhaltene ätherische Auszug wurde nach Abdampfen des Äthers zum Nachweis des Dibenzylketons in Alkohol aufgenommen und mit

Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Das nach einigem Stehen sich ausscheidende Semicarbazon wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert; es zeigt den Schmp. 140° und war mit einem aus reinem Dibenzylketon dargestellten Produkt identisch<sup>1)</sup>.

0.1984 g Subst.: 27.0 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{16}H_{17}ON_3$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.63.

### Methylketen.

(Bearbeitet von Hrn. Dr. H. W. Klever und Hrn. Dipl. Ing. J. Mayer.)

#### Versuche zur Reindarstellung.

Die Versuche zur Reindarstellung des Methylketens boten große Schwierigkeiten. Man erhält ca. 0.4—0.5-prozentige, ätherische Ketenlösungen, wenn man  $\alpha$ -Brom-propionsäurebromid (100 g) in ätherischer Lösung (500 ccm) zu Zinkspänen (50 g) so schnell zulaufen läßt, daß die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft, und das gebildete Keten mit den Ätherdämpfen abdestilliert. Ausbeute 6—8 % der Theorie. Aus diesen Lösungen ist das Keten, weil es nur wenig tiefer als Äther siedet (sein Siedepunkt dürfte, nach seiner Flüchtigkeit zu schließen, bei 0° liegen), nur schwer zu isolieren. Deshalb wurde seine Darstellung in Essigesterlösung versucht, wie die des einfachen Ketens; dabei entstehen aber nebenher infolge sekundärer Reaktionen größere Mengen Bromwasserstoff, die sich in der Vorlage mit dem Keten zu Propionsäurebromid vereinigen. Versucht man nun, wie es beim Keten beschrieben ist, das Methylketen aus seiner ätherischen Lösung durch Durchleiten eines Wasserstoffstromes auszutreiben, in der Hoffnung, so zu konzentrierteren Ketenlösungen zu gelangen, die man in gleicher Weise weiter konzentrieren könnte, so polymerisiert sich bei diesen Operationen fast alles Keten.

Deshalb haben wir das Methylketen im Vakuum aus den ätherischen Lösungen abdestilliert, um es durch öfteres Fraktionieren im Vakuum rein zu erhalten, weil man so bei sehr viel tieferer Temperatur arbeiten kann.

Eine große Wulffsche Flasche, die zur Aufnahme der Ketenlösungen diente, wurde durch einen Kühler, der mit Kältemischung von  $-40^\circ$  bis  $-50^\circ$  gefüllt werden konnte, mit einer kleinen Vorlage verbunden, an die durch einen gleichen Kühler eine zweite Vorlage angeschlossen war. Im ganzen waren bei dem Apparat 4 solche Kühler hinter einander geschaltet, und die Vorlagen bestanden am Schluß aus einer Reihe kleiner, mit einander verbundener U-Röhren. Im letzten Teil des Apparates waren Gummiverbindungen vermieden, und die Stücke an einander geschmolzen oder durch Glasschliffe verbunden. Nachdem die ätherische Methylketenlösung (ca.  $1\frac{1}{2}$  l aus 500 g

<sup>1)</sup> E. Wedekind, B. 34, 2076 [1901], gibt den Schmp. 145° an.

Brompropionylbromid) in der Wulffschen Flasche gut gekühlt war, wurde evakuiert, und die absiedenden Äther- und Ketendämpfe in der ersten Vorlage durch Abkühlen mit flüssiger Luft kondensiert. Als ca. 100 ccm der Lösung abdestilliert waren, wurde durch einen Hahn die Wulffsche Flasche ausgeschaltet, und dann ein Teil der Lösung von der ersten Vorlage in die zweite in gleicher Weise übergetrieben. Das Verfahren wurde in derselben Art fortgesetzt, und so in den U-Röhren, den fünften, sechsten und siebenten Vorlagen, geringe Mengen von weißen Krystallmassen kondensiert. Nachdem das Vakuum durch Einleiten von Wasserstoff aufgehoben war, wurden die U-Röhren auf  $-80^{\circ}$  erwärmt, wobei die Krystallmassen zu farblosen Flüssigkeiten schmolzen, die beim Entfernen der Kältemischung sich unter heftigem Aufsieden polymerisierten. Dabei schieden sich feste Krystalle des Dimethyl-cyclobutenolons aus, die bei  $134-136^{\circ}$  schmolzen, aber nach Mischproben mit dem unten erhaltenen Präparat identisch sind. Ferner entsteht eine sehr flüchtige, flüssige Substanz, vielleicht das Dimethyl-diketo-cyclobutan, die einen fettsäureähnlichen, stechenden Geruch hat. Läßt man das Keten sich langsam bei  $-40^{\circ}$  polymerisieren, so erhält man hauptsächlich das flüssige Polymere. Das eventuelle Dimethyl-diketocyclobutan nach Analysen nicht rein, sondern enthält noch Äther; also war trotz der häufigen Destillation das Methylketen nicht rein. Eine weitere Trennung war wegen der geringen Menge nicht möglich.

#### Dimethyl-cyclobutenolon<sup>1)</sup>.

Läßt man konzentriertere, ätherische Methylketen-Lösungen sich in zugeschmolzenen Röhren polymerisieren, so färben sie sich braun (auch bei verdünnten Lösungen beobachtet man häufig eine schwache Färbung). Nach Abdestillieren des Äthers erhält man ein Öl, das nicht rein darzustellen war, aus dem sich aber beim Stehen Krystalle der Enolverbindung ausscheiden.

Um diese in einfacher Weise zu erhalten, läßt man am besten die ganz verdünnte ätherische Ketenlösung längere Zeit (2 Tage) stehen, destilliert dann den Äther teilweise ab und entfernt den Rest durch Absaugen im Vakuum. Dabei scheidet sich die Enolverbindung in Krystallen aus, die durch Benzol von beigemengtem Öl getrennt und schließlich daraus umkrystallisiert werden. In ganz reinem Zustande schmelzen sie unter Zersetzung bei  $140^{\circ}$ <sup>2)</sup>. In warmer Natronlauge ist die Verbindung unverändert löslich und kann durch Ansäuern aus nicht zu verdünnter Lösung daraus wieder ausgefällt werden. Nach einer Titration ist sie eine einbasische Säure.

<sup>1)</sup> Schroeter und Stassen, B. **40**, 1604 [1907], Schmp.  $135^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Es bildet sich ein neutrales Öl, das noch näher untersucht werden muß.

0.1594 g Subst.: 0.3743 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.07, » 7.36.

Mit Eisenchlorid färben sich alkoholische Lösungen der Säure, wie die des Diphenyl-cyclobutenolons, tief rotviolett.

Erhitzt man die Säure im Vakuum bei 15 mm unter allmählicher Temperatursteigerung bis 250°, so gehen nur wenige Tropfen eines anfangs milchigen (wohl von Wasserabspaltung herrührend), später braunen Öles über; eine Methylketen-Entwicklung war nicht zu beobachten. Der Kolbenrückstand stellt völlig zersetzte Massen dar.

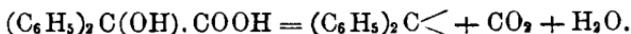
#### 74. H. Staudinger: Über Ketene.

##### 18. Mitteilung. Über die Zersetzung der Benzilsäure.

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

(Eingegangen am 13. Februar 1911.)

Die Zersetzung der Benzilsäure beim Erhitzen wurde von Nef<sup>1)</sup> eingehend untersucht, und zwar stellte er fest, daß sie unter Bildung von Diphenylelessigsäure, Benzophenon und einem roten Harz verläuft. Um das Entstehen dieser Körper zu erklären, nimmt er an, daß sich primär durch Dissoziation aus der Benzilsäure Diphenylmethyleu bilde, durch dessen weitere Umsetzung die obigen Produkte entstehen sollen<sup>2)</sup>:



Diese Auffassung ist aber nicht zutreffend. Denn Benzilsäure geht beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum unter Abgabe von 1 Mol. Wasser in Benzilid über, welches, wie Stollé<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, ein Ätheranhydrid der Benzilsäure ist. Es ist dies die bequemste Darstellung dieses Körpers<sup>4)</sup>. Erhitzt man nun das Benzilid auf höhere Temperatur, so zersetzt es sich unter Kohlensäure-Entwicklung in Benzophenon und Diphenylketen. Nebenher entstehen rote harzige Körper, die Zersetzungsprodukte des Diphenylketens bei der hohen Reaktionstemperatur darstellen.

Die Reaktion erklärt sich so, daß das Benzilid zuerst Kohlensäure verliert, und in ein cyclisches Keton übergeht. Ein derartiger

<sup>1)</sup> A. 298, 241.

<sup>2)</sup> Die Einzelheiten siehe im Original.

<sup>3)</sup> B. 43, 2473 [1910].

<sup>4)</sup> Frühere Darstellung Klinger und Standke, B. 22, 1213 [1889]; Einhorn, B. 35, 3638 [1902]; Stollé, B. 43, 2437 [1910].