

0.1122 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1694 g Sbst.: 9.5 cem N (17°, 753 mm).

C₂₈H₂₀N₂O₂. Ber. C 80.76, H 4.81, N 6.72.

Gef. » 80.54, » 5.02, » 6.66.

212. H. Staudinger und K. Clar¹⁾: Über Ketene. XX. Versuche zur Darstellung von Chinoketenen.

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

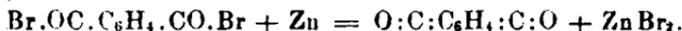
(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Eine Gruppe von Ketenen, die besonderes Interesse beanspruchen sollte, wären die den Chinonen entsprechend zusammengesetzten, die man, in Anlehnung an die Bezeichnung Aldo- und Ketoketene²⁾, Chinoketene benennen könnte:



Da die Reaktionen der Chinone sich in vielen Punkten wesentlich von denen der Aldehyde und Ketone unterscheiden, so sollte man auch bei dieser Gruppe von Ketenen auffallende Eigenschaften erwarten; ferner sollten diese Verbindungen infolge Zahl und Anordnung der Doppelbindungen tief gefärbt sein. Bisher konnten derartige Körper nicht erhalten werden³⁾; über einige Versuche zu ihrer Darstellung soll aber in Folgendem berichtet werden.

Einmal sollte aus Terephthalsäurechlorid oder -bromid durch Halogenabspaltung das einfachste Chinoketen, das Dioxo-chinodimethan, erhalten werden:



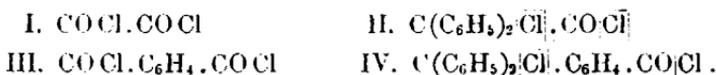
¹⁾ K. Clar, Diplomarbeit, Karlsruhe 1911.

²⁾ Staudinger und Klever, B. **41**, 906 [1908].

³⁾ H. Leuchs und A. Geserick, B. **41**, 4171 [1908]; ferner H. Leuchs und G. Theodorescu, B. **43**, 1239 [1910], erhielten aus Phloroglucin-dicarbonsäureester und Salpetersäure einen roten Körper, den sie als kompliziertes Derivat eines Chinoketens auffassen. Diese Formulierung dürfte aber nicht zutreffend sein, da man von einem Ketenderivat ganz andere Reaktionen erwarten sollte. Da die Ketene gegen Wasser, Säure und Alkohol äußerst empfindlich sind, so dürfte ein Körper der angegebenen Formulierung weder in salpetersaurer Lösung entstehen, noch sich in Alkohol oder Eisessig unverändert lösen. Bei einem Chinoketen hauptsächlich sollte man eine ganz besondere Reaktionsfähigkeit der Ketengruppe erwarten.

Aber in beiden Verbindungen ist das Halogen so fest gebunden, daß es durch Metalle wie Zink oder Silber in ätherischer oder Essigesterlösung nicht abgespalten wird. Auch beim Oxalylchlorid beobachtet man eine ähnliche Erscheinung, daß entgegen den üblichen Auffassungen das am Carbonyl gebundene Chloratom fest gebunden ist, und es wird darauf in der nachfolgenden 23. Mitteilung noch näher eingegangen. Ersetzt man aber im Oxalylchlorid (I) ein Carbonylsauerstoffatom durch zwei Phenyle, so kommt man zum Diphenylchloroessigsäurechlorid (II), einer gegen Metalle sehr reaktionsfähigen Verbindung, die sich leicht mit Zink in Diphenylketen überführen läßt.

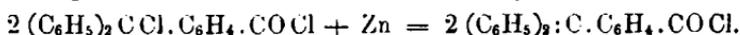
Deshalb wurde auch statt des Terephthalsäurechlorids (III) das Triphenylchlormethan-*p*-carbonsäurechlorid (IV) mit Zink in ätherischer Lösung behandelt, in der Erwartung, daß auch hier durch den Ersatz eines Sauerstoffatoms durch zwei Phenyle die Halogenatome reaktionsfähig geworden wären.



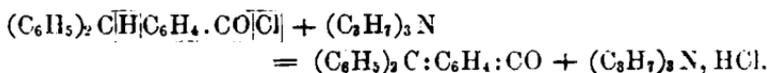
Man sollte so das Diphenyloxochinodimethan (V) erhalten, das in seinem Bau dem Diphenylchinomethan (VI) entspräche:



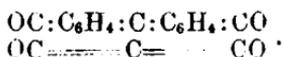
Das Chlorid reagiert in der Tat sehr leicht mit Zink in ätherischer Lösung unter Bildung eines rotviolettten Körpers; dieser stellt aber nicht das erwartete Keten, sondern ein auffallend tieffarbiges Triphenylmethylderivat, das Triphenylmethyl-carbonsäurechlorid, dar. Es ist also nur das an dem Methyl gebundene Chloratom in Reaktion getreten, nicht aber das dem Carbonyl benachbarte:



Da sich Diphenylketen, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, leicht aus Diphenylacetylchlorid durch Behandeln mit starken Tertiärbasen darstellen läßt, so wurde auch auf Triphenylmethan-carbonsäurechlorid Tripropylamin einwirken gelassen, aber ohne daß die Salzsäure-Abspaltung hier gelang:

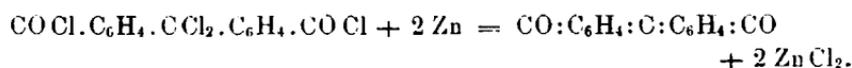
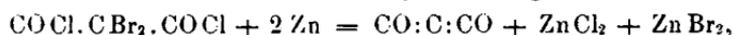


Ein Keten dieser Reihe, dessen Darstellung Aussicht auf Erfolg versprach, wäre folgendes, dem Kohlensuboxyd¹⁾ analog gebautes:



¹⁾ Diels und Wolf, B. 39, 689 [1906].

Geradeso wie sich Kohlensuboxyd leicht aus dem Dibrommalonylchlorid erhalten läßt¹⁾, so sollte man dieses Keten aus dem Diphenyldichlormethan-*p,p*-dicarbonsäurechlorid mit Zink darstellen können. Aber merkwürdigerweise ist dieses Chlorid mit Zink nicht in Reaktion zu bringen. (Vergl. darüber 23. Mitteilung.)



Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung von Dioxo-chinodimethan²⁾.

Da Terephthalsäurechlorid mit Zinkspänen weder in ätherischer, noch in Essigesterlösung in Reaktion zu bringen war, so wurden Versuche mit dem Bromid der Säure gemacht, da ja die Darstellung des einfachen Ketens auch nicht aus dem Chloracetylchlorid, sondern nur aus dem Bromacetylbromid gelang.

Zur Darstellung des Terephthalylbromids wurden 39 g Terephthalsäure mit 230 g Phosphorpentabromid und ca. 50 ccm Phosphoroxybromid, das als Lösungsmittel am Anfang der Reaktion notwendig ist, im Ölbad allmählich auf 120° erhitzt. Nach der völligen Verflüssigung der Masse und dem Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung wurde das Phosphoroxybromid im Vakuum bei 15 mm möglichst vollständig abdestilliert, der dunkelgefärbte Rückstand noch warm und flüssig in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren mit einem Überschuß von niedrig siedendem Petroläther versetzt. Beim Abkühlen in Kältemischung krystallisiert das Terephthalsäurebromid in farblosen, langen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 85° schmelzen. Ausbeute 45 g = 70%.

0.1590 g Sbst.: 0.1920 g CO₂, 0.0198 g H₂O.

C₈H₄O₂Br₂. Ber. C 32.87, H 1.37.

Gef. • 32.93, » 1.39.

In Äther- oder Essigesterlösung des Bromids tritt bei Zusatz von Zink nicht die für die Ketenbildung charakteristische lebhaftere Reaktion ein. Um zu prüfen, ob sich bei längerem Kochen Halogenabspaltung erreichen ließe, haben wir eine Lösung von 5 g Bromid in 25 ccm absolutem Äther mit 2 g Zinkspänen nach Zusatz von etwas Jod und einem Tropfen Wasser zum Einleiten der Reaktion 4 Stunden lang gekocht. Dann wird mit Wasser und Salzsäure geschüttelt, die gebildete Säure mit Sodalösung extrahiert und so ca. 1 g Terephthalsäure erhalten. Terephthalaldehydsäure, in die das etwa gebildete Keten durch Wasseranlagerung übergegangen sein sollte, war nicht nachweisbar. Als neutraler Teil wurde ein Öl erhalten, aus dem ca. 2 g Terephthalsäure-diäthylester auskrystallisierten. Schmelzpunkt aus

¹⁾ Staudinger und St. Bereza, B. 41, 4461 [1908].

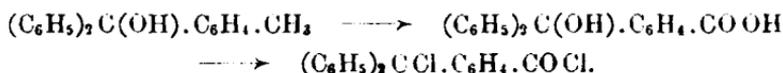
²⁾ Diese Versuche wurden von Hrn. Dipl.-Ing. E. Czako ausgeführt.

Petroläther 44°. Die Bildung des Esters beruht darauf, daß der Äther bei Gegenwart des Chlorzinks mit dem Säurechlorid in Reaktion getreten ist¹⁾.

Mit Quecksilber reagiert das Bromid in Benzollösung weder bei tagelangem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 4-stündigem Erhitzen auf 160°.

II. Versuche zur Darstellung von Diphenyl-oxo-chinodimethan.

Um das zur Darstellung dieses Ketens nötige Triphenylchlor-methan-*p*-carbonsäurechlorid zu erhalten, geht man vom *p*-Methyl-triphenylcarbinol aus, oxydiert dieses zu Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure und chloriert letztere mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid:



Das *p*-Methyltriphenylcarbinol wurde von Bistrzycki und J. Gyr²⁾ aus Toluylsäureester und Phenylmagnesiumbromid erhalten; ferner von Acree aus Tolylmagnesiumbromid und Benzophenon³⁾. In größeren Mengen stellt man es praktischer aus dem leichter zugänglichen *p*-Tolylphenylketon und Phenylmagnesiumbromid dar, und erhält es so in einer Ausbeute von ca. 90 %. Durch längeres Durchleiten von Wasserdampf ist es fast völlig von geringen Verunreinigungen durch Diphenyl zu befreien.

Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure.

Zur Oxydation des Methyltriphenylcarbinols wurde von Bistrzycki und Gyr⁴⁾ Kaliumbichromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung angewandt. Man erhält aber nach dem Verfahren nur sehr geringe Ausbeuten an obiger Säure; ein Teil des Carbinols bleibt nämlich unoxydiert, während ein anderer weiter verbrannt wird. Ferner entstehen noch harzige Stoffe dabei. Unter anderen Versuchsbedingungen, z. B. in Eisessiglösung mit freier Chromsäure, erhält man keine günstigeren Resultate. Auch nach anderen Methoden⁵⁾ sind größere Mengen der Säure schwer zu beschaffen. Man gewinnt aber

¹⁾ Nach Wedekind (B. 34, 2081 [1901]) und Descudé (C. r. 132, 1129) bilden sich aus Säurechloriden und Äther bei Gegenwart von Metallchloriden, Ester und Chloräthan.

²⁾ B. 37, 663 [1904]. ³⁾ B. 37, 992 [1904]. ⁴⁾ B. 37, 657 [1904].

⁵⁾ Hemilian, B. 7, 1210 [1874], sowie O. Fischer und Albert, B. 26, 3081 [1893].

das Ausgangsmaterial leicht durch Oxydation des Carbinols mit Salpetersäure nach folgendem Verfahren ¹⁾:

50 g des rohen Carbinols werden mit 100 ccm konzentrierter Salpetersäure und 400 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Bei rohem Carbinol sublimieren im Kühler geringe Mengen einer weißen blättrigen Substanz, die sich als Diphenyl erweist, von dem das Carbinol nicht vollständig befreit worden war. Nach 40-stündigem Kochen erstarrt das Öl zu einer festen Masse, die nach weiteren 20 Stunden abfiltriert und ausgewaschen wird. Die rohe Säure wird zur Reinigung in Soda gelöst und, nach dem Reinigen der alkalischen Lösung durch Kochen mit Tierkohle, mit Essigsäure als zähe, erst allmählich fest werdende Masse ausgefällt. Schmelzpunkt der rohen Säure 190–195°, Ausbeute 48.4 g = 88%. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt sie bei 203–205°²⁾.

Triphenyl-chlormethan-*p*-carbonsäurechlorid.

Man kann das Chlorid durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Säure in absoluter ätherischer Lösung erhalten; einfacher stellt man es aber mittels Thionylchlorid dar.

Man versetzt 60 g der Säure (2 Mol.) mit 60 g Thionylchlorid (2½ Mol.) und kocht nach der ersten heftigen Reaktion solange auf dem Wasserbade, bis völlige Lösung eingetreten ist; versetzt darauf die rote Flüssigkeit mit 250 ccm niedrig siedendem Petroläther, filtriert, entfernt einen Teil des Lösungsmittels und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum und erhält so beim Konzentrieren ein schwach rotgefärbtes, krystallisiertes Produkt, das fast reines Chlorid darstellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther unter Zusatz von ausgeglühter Tierkohle erhält man das Produkt rein und farblos; Schmp. 80–81°.

Das Chlorid ist gegen kaltes Wasser sehr beständig und wird auch durch Luftfeuchtigkeit nur sehr langsam zersetzt. Bei längerem Kochen mit Wasser bildet sich die Oxyssäure zurück.

0.1678 g Sbst.: 0.4342 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₂₀H₁₄OCl₂. Ber. C 70.38, H 4.10.

Gef. » 70.57, » 4.24.

Versetzt man eine ätherische Lösung des Chlorids mit Anilin und schüttelt mit Wasser und Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins, so erhält man nicht das Triphenyl-chlormethan-carbonsäureanilid, sondern das Triphenylcarbinol-carbonsäure-anilid. Schmp. 182° aus Eisessig. Das Produkt ist frei von Chlor.

¹⁾ Acree, B. 37, 992 [1904], hat ebenfalls die Substanz mit Salpetersäure oxydiert, aber im Bombenrohr bei höherer Temperatur.

²⁾ Bistrzycki und Gyr, B. 37, 657 [1904], Schmp. 200°.

0.5735 g Sbst.: 18.0 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{26}H_{21}O_2N$. Ber. N 3.69. Gef. N 3.50.

Triphenylmethan-*p*-carbonsäure¹⁾.

Diese Säure kann man durch Reduktion von Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure mit Jod und Phosphor erhalten. Die Reduktion geht für ein Triphenylcarbinol-Derivat auffallend schwer vor sich und ist mit Zink in Eisessig²⁾ oder Zinkstaub und Natronlauge³⁾ nicht durchzuführen.

Man erhitzt 58 g Oxysäure in 300 ccm Eisessig mit 20 g Phosphor und 30 g Jod ca. 40 Stunden am Rückflußkühler, filtriert heiß und entfärbt mit etwas Bisulfidlösung. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure fast rein und vollständig ab; Ausbeute 46 g = 84 %. Aus der Mutterlauge sind nur wenige Gramm unreines Produkt zu erhalten. Durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure oder Methylalkohol kann man die Säure reinigen; Schmp. 165°.

Triphenylmethan-*p*-carbonsäurechlorid.

22 g Säure werden mit 14 g Thionylchlorid (1½ Mol.) eine Stunde gekocht, dann versetzt man mit niedrig siedendem Petroläther und filtriert die bald sich ausscheidenden Krystalle des Chlorids ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum läßt sich eine weitere beträchtliche Menge gewinnen; weiße Krystalle vom Schmp. 89—90° aus Petroläther.

0.1388 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

$C_{20}H_{15}OCl$. Ber. C 78.43, H 4.90.

Gef. » 78.16, » 5.12.

Das Chlorid ist gegen kaltes Wasser recht beständig, mit heißem Wasser entsteht wieder die zugehörige Säure. Im Gegensatz zum Diphenylacetylchlorid, das bei höherer Temperatur Salzsäure abspaltet und in Diphenylketen übergeht⁴⁾, ist das Chlorid auch bei höherer

¹⁾ O. Fischer und Albert, B. **26**, 3079 [1893], haben die Säure aus dem zugehörigen Nitril erhalten. Schmp. 161°.

²⁾ Triphenylcarbinol wird so zu Triphenylmethan reduziert. Herzig und Wendgraf, M. **22**, 612. Vergl. ferner Bistrzycki und Herbst, B. **35**, 3137 [1902].

³⁾ Die Triphenylcarbinol-*o*-carbonsäuren lassen sich nach dieser Methode reduzieren. Baeyer, B. **12**, 644 [1879] und A. **202**, 52 und 86 [1880].

⁴⁾ Vergl. vorstehende 19. Mitteilung, ferner Bistrzycki und Landt-wing, B. **42**, 4722 [1909].

Temperatur beständig und erleidet keine Salzsäure-Abspaltung, die hier zur Bildung des gesuchten Diphenyl-oxo-chinodimethans führen müßte.

Triphenylmethan-carbonsäure-anilid. Dieses Anilid wurde durch Zusatz von Anilin zu der ätherischen Lösung des Chlorids dargestellt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 196°.

0.4932 g Sbst.: 17.1 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{26}H_{21}ON$. Ber. N 3.86. Gef. N 3.84.

Versuch zur Abspaltung der Salzsäure mit Tripropylamin. Unter Kohlensäure-Atmosphäre versetzt man eine Lösung von 61 g Chlorid in 50 ccm absolutem Äther mit 2.7 g Tripropylamin in 50 ccm Petroläther. Dabei bilden sich nur geringe Mengen von salzsaurem Tripropylamin, es tritt aber keine Farbänderung ein. Nach mehrtägigem Stehen filtriert man die Lösung in Kohlensäure-Atmosphäre und läßt sie in eine ätherische Anilinlösung einfließen. Dabei bildet sich das beschriebene Triphenylmethan-carbonsäureanilid, aber auch in fast äquivalenter Menge salzsaures Anilin; ein Zeichen, daß in der Lösung noch das unveränderte Chlorid vorhanden war, das mit der tertiären Base nicht in Reaktionen getreten ist¹⁾. Denn hätte sich Keten gebildet, so wäre die Anilidbildung ohne nebenhergehende Bildung von salzsaurem Anilin erfolgt.

Auch Versuche mit Chinolin hatten keinen besseren Erfolg; es konnte so kein Produkt erhalten werden, das dem Diphenylketen-Chinolin entspräche, welch letzteres man aus dem Diphenylacetylchlorid erhalten kann²⁾.

Verhalten des Triphenyl-chlormethan-carbonsäurechlorids gegen Metalle.

Kocht man eine Äther- oder Benzollösung des Chlorids mit Zinkspänen, so tritt fast momentan eine rotviolette Färbung auf, die vom Triphenylmethyl-carbonsäurechlorid herrührt. Am besten erhält man das Methylderivat, wenn man eine Lösung des Chlorids, 3 g, in absolutem Äther (50 ccm), mit 1 ccm Quecksilber unter Kohlensäure-Atmosphäre ca. 3 Tage schüttelt. Schon nach einigen Minuten tritt Violettfärbung ein, die sich allmählich bis zur Undurchsichtigkeit vertieft. Das Reaktionsprodukt selbst wurde nicht isoliert, aber als Methylderivat charakterisiert sich das farbige Produkt dadurch, daß es an der Luft sofort entfärbt wird, unter Bildung eines Peroxyds, ebenso bei Zusatz einer Bromlösung. Wasser und Anilin dagegen entfärben die Lösung nicht; mit Anilin bildet sich salzsaures Anilin, herrührend von der Umwandlung des Triphenylmethylcarbonsäure-

¹⁾ Event. hat sich ein Additionsprodukt des Säurechlorids an die tertiäre Base gebildet; vergl. Soc. 39, 174 [1881] und C. 1903, II, 359.

²⁾ B. 40, 1148 [1907] und vorstehende Mitteilung.

chlorids in das entsprechende Anilid¹⁾. Diese Reaktionen treten auch ein, wenn man das Triphenylchlormethan-carbonsäurechlorid lange Zeit (10 Stdn.) mit Zink in ätherischer oder Benzollösung kocht. Das zweite Chloratom wird also nie abgespalten, und das Diphenyloxochinodimethan bildet sich unter diesen Bedingungen nicht. Es müßte durch Wasserzusatz in die Triphenylmethan-carbonsäure, mit Anilin in das Anilid dieser Säure übergehen und sich dadurch leicht nachweisen lassen.

Um das Peroxyd darzustellen, leitet man in die mit Quecksilber geschüttelte ätherische Lösung des Chlorids einen Luftstrom; es scheidet sich dann das Peroxyd als gelbliches, unlösliches Pulver ab, und zwar in einer Ausbeute von 78 %.

Das Triphenylmethyl-carbonsäurechlorid-peroxyd ist ein gegen Feuchtigkeit sehr beständiges, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt, das sich beim Kochen in höher siedenden Solvenzien und beim höheren Erhitzen allmählich zersetzt. Beim Lösen in wenig Dichloräthylen und nachträglichem Zusatz von Petroläther erhält man es in weißen Schuppen, die bei 168° unter Rotfärbung schmelzen. Das Produkt ist nicht rein; es konnte aber auch durch öftere Wiederholung der Behandlung wie auch durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff nicht weiter gereinigt werden²⁾.

0.1788 g Sbst.: 0.4827 g CO₂, 0.0716 H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.3051 g Sbst.: 0.1327 g AgCl.

C₄₀H₂₈O₄Cl₂. Ber. C 74.65, H 4.36, Cl 11.04.
Gef. » 73.63, 73.70, » 4.48, 4.60, » 10.76.

Als Peroxyd charakterisiert sich das Produkt dadurch, daß es aus Jodkaliumlösung beim Kochen Jod frei macht und mit Titanschwefelsäure sich gelb färbt³⁾. Beim Übergießen mit konzentrierter

¹⁾ Triphenylmethyl tritt mit Wasser nicht in Reaktion, wie schon Gomberg beobachtet hat; B. 33, 3154 [1900]. Es bildet sich nicht, wie man erwarten könnte, ein Gemisch gleicher Moleküle Triphenylmethan und Triphenylcarbinol. Auch durch Anilin wird es nicht in Triphenylmethan und Triphenylmethylanilin umgewandelt, sondern bleibt unverändert, wie durch Überführen in das Peroxyd nachgewiesen wurde. Mit Phenylhydrazin tritt dagegen, wie W. Schlenck, L. Mair und C. Borchardt im letzten Heft der B. mitteilen, Anlagerung unter Bildung von Triphenylmethan und Triphenylmethanhydrazobenzol ein.

²⁾ Auch Gomberg hat von einer Reihe substituierter Triphenylmethyl-derivate keine analysenreinen Peroxyde erhalten können. B. 36, 3929 [1903]; 37, 1626 [1904].

³⁾ Auch Triphenylmethylperoxyd zeigt dieselben Reaktionen. Nach Engler und Frankenstein (B. 34, 2936 [1901]) zeigt dagegen das Dimethylfulvenperoxyd die Titanschwefelsäure-Reaktion nur unter besonderen Bedingungen.

Schwefelsäure zersetzt es sich, analog dem Triphenylmethylperoxyd, und wird in Triphenylcarbinol-carbonsäure verwandelt¹⁾.

Auffallend an dem Triphenylmethyl-carbonsäurechlorid ist seine tiefe Färbung²⁾, die es von dem einfachen Triphenylmethyl, das gelb gefärbt ist, unterscheidet, und die an die Farbe des von Schlenck³⁾ dargestellten Tribiphenylmethyls erinnert.

Auch der Triphenylmethyl-carbonsäureester zeigt die gleiche Farbe. Um diesen Ester zu erhalten, haben wir den Triphenylcarbinol-carbonsäureester aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl dargestellt. Schmp. 119°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1770 g Sbst.: 0.5130 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₃. Ber. C 79.25, H 5.66.

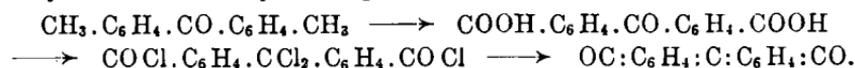
Gef. » 79.05, » 5.62.

In diesem Ester wurde mittels Phosphorpentachlorid die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt; nach dem Absaugen des Phosphoroxychlorids war aber der Rückstand nicht zum Krystallisieren zu bringen. Auch mit Oxalylchlorid, mit dem man Triphenylcarbinol sehr glatt in Triphenylchlormethan verwandeln kann, konnte kein krystallisiertes Produkt, sondern eine amorphe, schwach gelbe Masse erhalten werden.

Schüttelt man diesen rohen Triphenylchlormethan-carbonsäureester in Äther mit Quecksilber unter Kohlensäure-Atmosphäre, so erhält man rotviolette Lösungen des Triphenylmethyl-carbonsäureesters, die gegen Wasser und Anilin beständig sind, und die durch Bromzusatz oder Einleiten von Luft entfärbt werden. Das Peroxyd stellt nach dem Umkrystallisieren aus Dichloräthylen-Petroläther-Gemisch ein weißes Pulver dar, das bei 171.5° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmilzt. Es war nicht analysenrein zu erhalten, macht aber aus Jodkaliumlösung Jod frei und färbt Titanschwefelsäure gelb, zeigt also die normalen Peroxydreaktionen.

III. Versuche zur Darstellung von OC:C₆H₄:C:C₆H₄:CO.

Für die Versuche zur Darstellung dieses Körpers wurde Diphenyldichlormethan-*p,p*-dicarbonsäurechlorid benötigt; dieses wurde durch Chlorieren von Benzophenondicarbonsäure erhalten, die weiter durch Oxydation von Ditolylketon gewonnen werden kann⁴⁾:



¹⁾ Gomberg, B. **33**, 3157 [1900].

²⁾ Ähnliche Färbungen beobachtete Gomberg bei den halogensubstituierten Triphenylmethylderivaten, B. **37**, 1634 [1904].

³⁾ Schlenck, A. **368**, 296. W. Schlenck, E. Weickel und A. Herzenstein, A. **372**, 1.

⁴⁾ Limpricht, A. **312**, 91 (Schmp. 360°).

Benzophenon-*p,p'*-dicarbonsäure¹⁾.

Läßt man nach Angabe von Limpricht auf Ditolyketon Chromsäureanhydrid einwirken, so erhält man ein Gemisch von Mono- und Dicarbonsäure, das nach den früheren Angaben nur schwer zu trennen ist, das aber durch nachträgliche Oxydation mit alkalischem Permanganat völlig in die Dicarbonsäure verwandelt wird. Da aber die Oxydation mit Chromsäure hier, wie bei dem Methyltriphenylcarbinol, sehr unvollkommen verläuft — es bleibt wieder ein Teil des Ketons unverändert, während ein anderer völlig verbrannt wird —, so wurde auch hier die Oxydation mit Salpetersäure durchgeführt. Und zwar wurde so primär die Monocarbonsäure erhalten, die nachher durch Oxydation mit Permanganat in die Dicarbonsäure übergeführt wurde.

35 g Keton wurden mit 100 ccm konzentrierter Salpetersäure und 200 ccm Wasser 30 Stdn. erhitzt, wobei das Keton in eine harte Masse, die aus der Monocarbonsäure besteht, übergeht. Zur Trennung von noch unverändertem Ausgangsmaterial (5 g) wird diese Säure in Soda gelöst und dann die alkalische Lösung durch Erwärmen mit überschüssigem Kaliumpermanganat in die Benzophenon-dicarbonsäure übergeführt. Aus der alkalischen Lösung fällt dieselbe als voluminöser, schwer zu filtrierender und auszuwaschender Niederschlag aus. Ausbeute 35 g = 78%.

Diphenyl-dichlormethan-*p,p*-dicarbonsäurechlorid.

Dies Chlorid kann entweder durch Behandeln des schon von Limpricht beschriebenen Benzophenon-dicarbonsäurechlorids²⁾ mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid bei 140° erhalten werden, oder einfacher dadurch, daß man auf die freie Säure bei 140° 3 Mol. Pentachlorid einwirken läßt. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum wird der Rückstand in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, die Lösung filtriert und mit Petroläther versetzt. Beim Abkühlen oder beim Konzentrieren scheidet sich das Chlorid in farblosen Krystallen aus, Ausbeute ca. 80%; Schmp. 78° aus Petroläther. Gegen Feuchtigkeit ist es recht beständig und zersetzt sich erst nach Wochen an der Luft.

0.2509 g Sbst.: 0.4582 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₁₅H₈O₂Cl₄. Ber. C 49.72, H 2.21.

Gef. » 49.81, » 2.30.

Gegen Zink oder Silber ist das Chlorid sowohl in Äther-, wie in Essigesterlösung auch bei längerem Kochen beständig. Um nachzuweisen, daß keine Reaktion eingetreten ist, haben wir Anilin zugegeben; das erwartete Keten sollte dann in das Diphenylmethan-*p,p*-dicarbon-

¹⁾ Vergl. Fußnote 4, S. 1631.

²⁾ Limpricht, A. 312, 98.

säureanilid übergehen. Tatsächlich wurde aber das Benzophenondicarbonsäureanilid nach dem Aufarbeiten erhalten; Schmp. 301°. Es wurde mit einem aus dem Benzophenondicarbonäurechlorid dargestellten Präparat identifiziert (Schmp. 302° aus Eisessig).

0.1452 g Sbst.: 0.4092 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₂₇H₂₀O₃N₂. Ber. C 77.14, H 4.76.

Gef. • 76.86, • 4.98.

213. H. Staudinger und E. Ott¹⁾: Über Ketene.

XXI. Versuche zur Darstellung von Allenketenen.

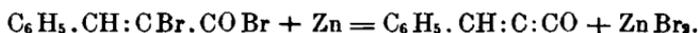
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Ketene folgender Zusammensetzung könnte man als »Allenketene« bezeichnen:



Bisher war nur ein Keten bekannt, das in diese Klasse einzuordnen ist, das Kohlensuboxyd, das von Diels²⁾ aus Malonester resp. Malonsäure mittels Phosphorpentoxyd erhalten war, das ferner auch aus Dibrommalonsäurechlorid und Zink gewonnen werden kann³⁾. Die Allenketene sollten allgemein aus α -halogensubstituierten α, β -ungesättigten Säurehalogeniden durch Halogenentziehung erhalten werden. Die zugänglichste Verbindung derartiger Zusammensetzung ist das α -Brom-zimtsäurechlorid resp. -bromid, aus dem man das Phenylallenketen erhalten sollte:



Die Durchführung der Reaktion scheiterte daran, daß die Halogenatome, da sie an ungesättigte Kohlenstoffatome gebunden sind, zu schwer in Reaktion treten; und zwar reagiert in ätherischer Lösung das Chlorid resp. Bromid sehr langsam und unvollkommen mit Zink (Zinkwolle), und es unterscheidet sich so deutlich von den Chloriden der gesättigten Säuren, z. B. vom α -Phenylchloroessigsäurechlorid⁴⁾, bei dem unter diesen Bedingungen heftige Reaktion eintritt. Bei Anwendung von einem höhersiedenden Lösungsmittel, von reinem Essigester, kann die Reaktion etwas lebhafter gestaltet werden; es bildet

¹⁾ E. Ott, Dissert. Straßburg 1909.

²⁾ Diels und Wolf, B. **39**, 689 [1906].

³⁾ Staudinger und St. Barezza, B. **41**, 4461 [1908].

⁴⁾ B. **44**, 536 [1911].