

Zum Beweis der Cyclobutan-Formulierung können schließlich eine Reihe weiterer Arbeiten über Bildung und Zerfall von Vierringen dienen, die zum Teil später folgen sollen.

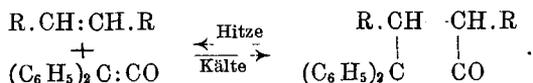
Zürich, September 1919.

127. H. Staudinger und E. Suter:
**Ketene, XXXII.¹⁾: Cyclobutan-Derivate aus Diphenyl-keten
 und Äthylen-Verbindungen²⁾.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.

(Eingegangen am 13. März 1920.)

Diphenyl-keten vermag sich an ungesättigte Verbindungen anzulagern, entweder mit einem Mol unter Bildung von Vierringen oder mit zwei Molen unter Bildung von Sechsringen³⁾. Gleiche Beobachtungen macht man auch bei der Einwirkung von Diphenyl-keten auf Äthylen-Derivate. Allerdings sind nur wenig Äthylenderivate genügend reaktionsfähig, daß eine Umsetzung erfolgt; es sind dies z. B. Styrol und Styrol-Derivate, *asymm.* Diphenyl-äthylen, Vinyl-äthyläther, Dihydro-benzol, Cyclopentadien und *N*-Methylpyrrol. In den meisten Fällen entstehen Cyclobutanon-Derivate nach folgender allgemeinen Gleichung:



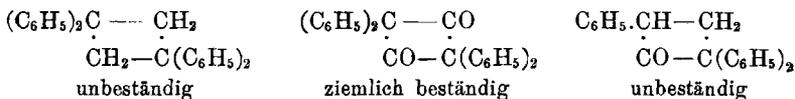
Sämtliche Vierringe zeigen das gemeinsame Verhalten, daß sie beim Erhitzen wieder in die Bestandteile zerfallen. Man könnte sie deshalb für Molekülverbindungen ansehen, wie G. Schröter⁴⁾ die dimolekularen Ketene auffaßt. In der voranstehenden Mitteilung wurde aber gezeigt, daß dieselben Cyclobutandion-Derivate darstellen, und so sind auch die neuen Verbindungen als Cyclobutanone aufzufassen. Die Unbeständigkeit des Vierringes wird hier durch die Phenylgruppen wie durch das Carbonyl bedingt. Daß die neuen Verbindungen im Vergleich zu dem Tetraphenyl-cyclobutandion so unbeständig sind, dürfte durch den asymmetrischen Bau des Moleküls verursacht sein:

¹⁾ XXXI. Mitteilung voranstehend.

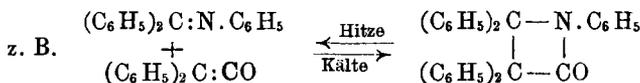
²⁾ vergl. E. Suter, Dissertation, Zürich 1920.

³⁾ vergl. Staudinger: Die Ketene, Verlag F. Enke, S. 56

⁴⁾ G. Schroter, B. 49, 2697 [1916].

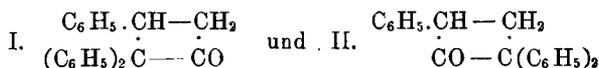


Es sei noch angeführt, daß auch andere gut charakterisierte Vier-
ringe, die durch Addition von Diphenyl-keten an ungesättigte Verbindungen erhalten worden sind, beim Erhitzen in die Ausgangsprodukte zerfallen, z. B. β -Lactame¹⁾ und β -Lactone²⁾:



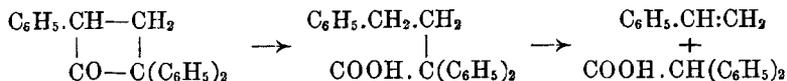
Daß auch auf andere Weise erhaltene Vierringe unter Abspaltung von Ketenen sich zersetzen können, zeigen die schönen Versuche von E. Ott über die Spaltung von β -Lactonen³⁾:

Von den aus Diphenyl-keten und Äthylen-Derivaten erhaltenen Cyclobutanonen ist hauptsächlich das aus Styrol erhaltene Produkt eingehender untersucht worden. Demselben könnten zwei Formeln zukommen:



Die erste Formel kommt nicht in Betracht, weil wir weder eine CH_2 -Gruppe durch Kondensation mit Benzaldehyd, noch eine Carbonylgruppe durch die gewöhnlichen Keton-Reagenzien nachweisen konnten. Das Ausbleiben der Carbonyl-Reaktion ist bei Formel II. verständlich, da man in einer Reihe von Fällen beobachtet hat, daß sich die Carbonylgruppe bei solchen aliphatischen oder heterocyclischen Ketonen sehr schwer nachweisen läßt, bei denen der Carbonylgruppe keine CH_2 -Gruppe benachbart ist⁴⁾.

Behandelt man die Cyclobutanon-Derivate mit Alkalien, so erfolgt eine Aufspaltung des Ringsystems zu einer Säure — ein für ein Monoketon ungewöhnlicher Reaktionsverlauf, der aber durch die Unbeständigkeit des Cyclobutan-Ringes zu erklären ist:



Die aus dem Triphenyl-cyclobutanon erhaltene Säure, die α, α, γ -Triphenyl-*n*-buttersäure, zerfällt bei hohem Erhitzen in Diphenyl-essigsäure und Styrol. Eine derartige Abspaltung von

¹⁾ vergl. B. 44, 525 [1911].

²⁾ vergl. B. 41, 1356 [1908].

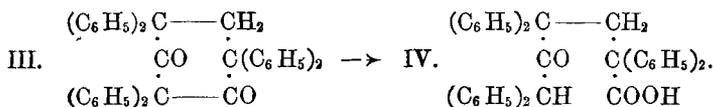
³⁾ E. Ott, A. 401, 159 [1913].

⁴⁾ vergl. a. B. Haller und Bauer, C. r. 148, 1643 [1909].

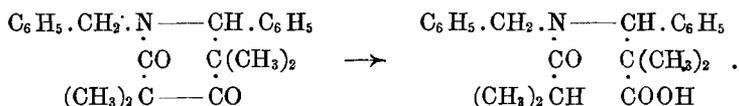
Diphenyl-essigsäure ist auch in anderen Fällen beobachtet worden¹⁾, z. B. bei der α, α, β -Triphenyl- β -anilino-propionsäure.



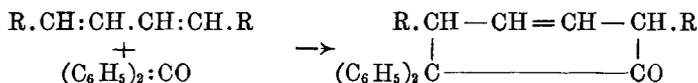
Aus *asymm.* Diphenyl-äthylen und Diphenyl-keten entsteht ein Cyclohexandion-Derivat, dem vermutlich Formel III. zukommt. Bei höherem Erhitzen dieses Produktes tritt tiefgreifende Zersetzung ein; Zerfall in die Ausgangsprodukte konnte hier nicht beobachtet werden. Durch Alkalien wird das β -Diketon zu einer Säure IV. aufgespalten:



Die Bildung und das Verhalten des Diketo-cyclohexan-Derivates erinnern an das der Diketo-piperidin-Derivate²⁾:



Aus Butadienen und Diphenyl-keten endlich sollten Cyclohexen-Derivate erhalten werden. Isopren und Methyl-isopren wirken leicht auf Diphenyl-keten ein, bisher konnte aber noch kein krystallisiertes Reaktionsprodukt erhalten werden:

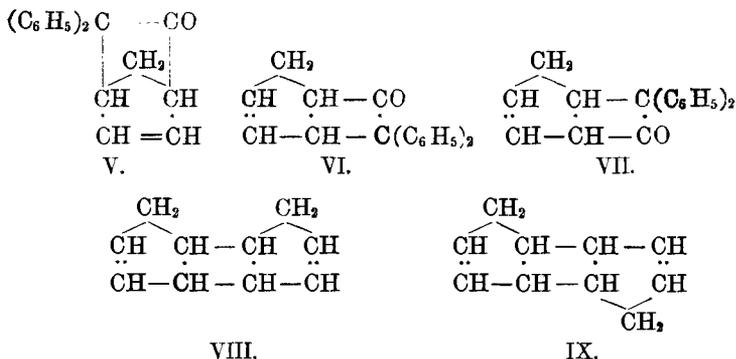


Bei dem Cyclopentadien könnte man, entsprechend dem Wielandschen³⁾ Vorschlag für die Formulierung des Dicyclopentadiens, auch eine Anlagerung in 1.4-Stellung im Sinne der Formel V. erwarten. Da sich aber das Anlagerungsprodukt wie die anderen Cyclobutanon-Derivate verhält, so kommt ihm entweder Formel VI. oder VII. zu. Welche Formel die richtige ist, wurde bisher ebensowenig aufgeklärt, wie die Formel des Dicyclopentadiens, das entweder nach Formel VIII. oder IX. konstituiert sein kann.

¹⁾ A. 356, 61 [1907].

²⁾ vergl. Staudinger, Klever und Kober, A. 374, 11 [1911].

³⁾ Wieland, B. 39, 1492 [1906]. Wieland behält zwar auch die alte, von Krämer und Spilker, B. 29, 558 [1896], aufgestellte Formel bei. Ferner Lebedew, C. 1914, I 1907.



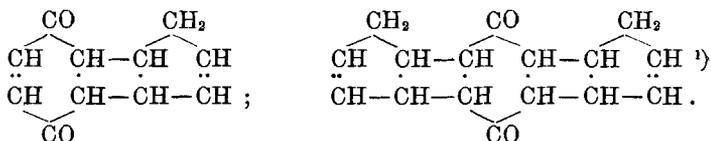
Bemerkenswert ist, daß beim Cyclopentadien nur eine Doppelbindung reagiert. Die zweite Doppelbindung, eine einfache Äthylen-Bindung, ist nicht mehr reaktionsfähig; ein Zeichen, daß auch hier das Butadien-Derivat den Äthylen-Körper an Reaktionsfähigkeit übertrifft. Das Cyclopenten sollte voraussichtlich im Gegensatz zu Cyclopentadien nicht oder nur sehr langsam mit Keten reagieren. Der Versuch konnte leider bisher noch nicht ausgeführt werden. Das Cyclopenten-Derivat kann man aber durch Reduktion des Cyclobutadien-Anlagerungsproduktes nach der Willstätterschen Methode erhalten. Auch dieser Körper zerfällt beim Erhitzen unter Diphenyl-keten-Abspaltung:



Diese Reduktion ist übrigens ein sicherer Beweis dafür, daß in dem Produkt aus Cyclopentadien und Diphenylketen eine feste Verbindung und keine Molekülverbindung vorliegt; denn eine solche, bei der das ganze Molekül als ungesättigter Komplex reagiert, sollte entweder gar nicht oder an beiden Doppelbindungen reduziert werden.

Anlagerungsprodukte des Cyclopentadiens an Chinon, die dem obigen an die Seite zu stellen sind, hat schon vor einiger Zeit W. Albrecht¹⁾ beschrieben; es liegen hier auch Cyclobutan-Derivate vor, die sich wie die obigen Produkte und wie das Dicyclopentadien bei Erhitzen spalten; eine Reaktion, die damals sehr auffallend war und zu einer anderen (unrichtigen) Formulierung der Additionsprodukte führte.

¹⁾ W. Albrecht, A. 348, 31 [1906].



Wie das Cyclopentadien, so können auch die Fulvene mit Diphenyl-keten reagieren, wie H. W. Klever in einer Untersuchung gezeigt hat. Ein krystallisiertes Anlagerungsprodukt wurde bisher nur beim Phenyl-methyl-fulven gewonnen, und zwar besteht es aus einem Mol. Keten und einem Mol. Fulven. Da es in der Hitze in die Bestandteile zerfällt, so liegt auch ein Cyclobutan-Derivat vor, wie bei dem dimolekularen Polymerisationsprodukt des Dimethyl-fulvens, das sich in der Hitze ähnlich wie das Dicyclopentadien entpolymerisiert²⁾.

Für die Produkte kommen verschiedene Formulierungen in Betracht, die hier nicht besprochen werden sollen, da eine weitere Untersuchung bisher nicht erfolgt ist.

Anders als Cyclopentadien verhält sich das *N*-Methyl-pyrrol, das ein Anlagerungsprodukt mit zwei Mol. Diphenyl-keten liefert, auch wenn man die Komponenten in molekularen Mengen zur Reaktion bringt. Dort ist, nachdem eine Doppelbindung durch Addition abgesättigt ist, auch die zweite noch reaktionsfähig, das sie rascher mit Keten reagiert, als das unveränderte *N*-Methyl-pyrrol. Das *N*-Methyl-dihydropyrrol sollte demnach wie der Vinyl-äthyl-äther mit Diphenyl-keten sehr leicht in Reaktion treten. Der Versuch konnte noch nicht ausgeführt werden³⁾.

Die Formel des Anlagerungsproduktes, für die eine ganze Reihe Möglichkeiten vorliegen, wurde bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

Das Pyrrol selbst reagiert, wie zu erwarten, an seiner Imingruppe mit Diphenyl-keten unter Bildung von *N*-[Diphenyl-acetyl]-pyrrol,



Experimenteller Teil.

Diphenylketen + Styrol.

1.1.3-Triphenyl-cyclobutanon-2 (Formel II).

8.0 g Diphenyl-keten (1 Mol.) und 4.5 g Styrol (1 Mol.) werden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 60° erhitzt. Die Mischung erstarrt zu

¹⁾ Die beiden Moleküle können auch asymmetrisch angelagert sein.

²⁾ Thiele und H. Balhorn, A. 348, 7 [1916].

³⁾ Pyrrol bildet bei der Polymerisation entsprechend höhermolekulare Produkte, Cyclopentadien nur ein dimolekulares.

einer weißen, kristallisierten Masse; das Anlagerungsprodukt löst sich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Äther, heißem Alkohol. Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 135—136°. Ausbeute 11.5 g = 93%.

0.2445 g Sbst.: 0.7905 g CO₂, 0.1345 g H₂O.
 C₂₂H₁₈O. Ber. C 88.59, H 6.04.
 Gef. » 88.18, » 6.11.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung:

0.155 g Sbst. in 13.236 g Benzol: T₁ — T₂ = 0.209°. — 0.240 g Sbst. in 13.236 g Benzol: T₁ — T₂ = 0.322°.

C₂₂H₁₈O. Ber. Mol.-Gew. 298. Gef. Mol.-Gew. 280, 281.

Reaktionen: Erhitzt man das Anlagerungsprodukt in einem Kölbchen im Vakuum auf höhere Temperatur, ca. 200°, so zersetzt es sich quantitativ in Styrol und Diphenyl-keten, die durch Destillieren getrennt werden. Diphenyl-keten konnte im Destillat als Diphenyl-acetanilid nachgewiesen werden. Schmp. 179—180°.

Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tritt keine Reaktion ein. Ebenso erfolgt keine Umsetzung, wenn man das Anlagerungsprodukt längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin- oder mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat kocht, oder wenn man ohne Lösungsmittel längere Zeit mit Phenylhydrazin auf 60—70° erhitzt. Schließlich wurde vergeblich versucht, ein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd unter Einwirkung von wenig Natronlauge zu erhalten. Das Anlagerungsprodukt blieb in allen Fällen unverändert. Sehr leicht erfolgt dagegen beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge eine Umsetzung.

α, α, γ -Triphenyl-*n*-buttersäure,
 C₆H₅.CH₂.CH₂.C(C₆H₅)₂.COOH.

5 g des Anlagerungsproduktes werden mit etwas mehr als der ber. Menge methylalkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird dann der Alkohol abgedampft, die Lösung des Natriumsalzes durch Filtrieren gereinigt und schließlich die Säure durch Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefällt. Die so erhaltene Triphenyl-buttersäure stellt einen weißen, voluminösen Niederschlag dar. Sie ist in Aceton, Benzol, Alkohol und Äther löslich; durch Umkrystallisieren aus Ligroin wird sie als weißes Pulver vom Schmp. 178—179° erhalten. Ausbeute 4 g. Erhitzt man die Säure 3 Stdn. auf 260°, so zerfällt sie in Styrol und Diphenyl-essigsäure, Schmp. 145° (Mischprobe).

0.3130 g Säure (gelöst in Aceton) verbrauchten 10.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂.
 C₂₂H₂₀O₂. Ber. Äquiv.-Gew. 316. Gef. Äquiv.-Gew. 313.

0.1269 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.0707 g H₂O.
 C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 83.6, H 6.3.
 Gef. » 83.53, » 6.2.

Methylester der Triphenyl-buttersäure.

(Hergestellt von Hrn. cand. chem. Karl Knoch.)

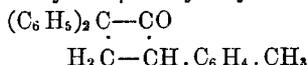
Der Ester wurde durch Erhitzen des Silbersalzes in ätherischer Suspension mit überschüssigem Methyljodid hergestellt. Das Silbersalz wird durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat in wäßriger Lösung gewonnen. Es darf zum Trocknen nicht mit Alkohol gewaschen werden, da es sich leicht darin auflöst.

Der Ester stellt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiße Krystalle vom Schmp. 125—126° dar.

0.1066 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0650 g H₂O.
 C₂₃H₂₂O₂. Ber. C 83.6, H 6.7.
 Gef. » 83.43, » 6.82.

Der Ester ist recht beständig und destilliert beim Erhitzen im Röhrrchen fast unzersetzt über

Diphenyl-keten und *p*-Methyl-styrol,
 1.1-Diphenyl-3-*p*-tolyl-cyclobutanon-2.



5.0 g Diphenyl-keten (1 Mol.) und 3.0 g *p*-Methyl-styrol (1 Mol.) wurden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 60° erhitzt. Der Inhalt erstarrte zu einem weißen, festen Körper, der sich in Essigester, Benzol, Chloroform, Äther, heißem Alkohol löst. Weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 117°. Ausbeute 6.5 g = 81%.

0.1026 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.0626 g H₂O.
 C₂₃H₂₀O. Ber. C 88.46, H 6.46.
 Gef. » 88.30, » 6.72.

Beim Erhitzen des Anlagerungsproduktes auf höhere Temperatur bilden sich Diphenyl-keten und *p*-Methyl-styrol zurück.

α , α -Diphenyl- γ -*p*-tolyl-*n*-buttersäure.

(Hergestellt von Hrn. cand. chem. Karl Knoch.)

Diese Säure wurde durch Aufspaltung des Vierrings mit alkoholischer Natronlauge erhalten. Sie wird zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 207°.

0.0880 g Sbst.: 0.2714 g CO₂, 0.0583 g H₂O.
 C₂₃H₂₂O₂. Ber. C 83.6, H 6.8.
 Gef. » 84.10, » 7.3.

Äquivalentgewicht durch Titration: Ber. 330. Gef. 321.

p-Chlor-styrol + Diphenyl-keten.
p-Chlor-styrol.

Diese Verbindung war noch nicht dargestellt. Man erhält sie aus *p*-Chlor-benzaldehyd und Methyljodid nach der Methode von Grignard: Zu dem aus 8.5 g Magnesium und 50 g Methyljodid bereiteten Grignardschen Reagens wurden unter guter Kühlung 50 g *p*-Chlor-benzaldehyd in Äther zutropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde in angesäuertes Eiswasser gegossen, die ätherische Schicht über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Carbinol (36 g) über Kaliumpyrosulfat destilliert. Die Ausbeute an *p*-Chlor-styrol ist gering, da es sich außerordentlich leicht polymerisiert. Man erhält 15 g des Produktes, die bei ca. 74° bei 12 mm Druck sieden (30% der Theorie). Nach mehrwöchigem Stehen hat sich das *p*-Chlor-styrol zu einer hochmolekularen Masse polymerisiert.

0.1518 g Sbst.: 0.3889 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₈H₇Cl. Ber. C 69.40, H 5.09.
Gef. » 69.82, 69.70, » 5.53, 5.46.

1.1-Diphenyl-3-*p*-chlorphenyl-cyclobutanon-2.

6.0 g Diphenyl-keten (1 Mol.) + 4.3 g *p*-Chlor-styrol (1 Mol.) wurden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 60° erhitzt. Das kristallisierte Anlagerungsprodukt ist löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, heißem Alkohol. Ein weißes, kristallinisches Pulver (aus Alkohol) vom Schmp. 120—121°. Ausbeute 8.5 g = 82%.

0.1953 g Sbst.: 0.5661 g CO₂, 0.0979 g H₂O.

C₂₂H₁₇OCl. Ber. C 79.39, H 5.11.
Gef. » 79.05, » 5.56.

Durch Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt der Körper in die Bestandteile: Diphenyl-keten und *p*-Chlor-styrol.

α, α -Diphenyl- γ -*p*-chlorphenyl-*n*-buttersäure.

(Nach Untersuchungen von Hrn. cand. chem. Karl Knoch.)

Die Säure wurde wieder durch Aufspaltung mit alkoholischer Natronlauge hergestellt. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol stellt sie ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 178—179° dar.

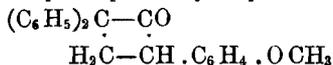
0.0979 g Sbst.: 0.2686 g CO₂, 0.0436 g H₂O.

C₂₇H₁₉O₂Cl. Ber. C 75.3, H 5.4.
Gef. » 75.0, » 5.0.

Äquiv.-Gew: Ber. 350.5. Gef. 343.

Diphenylketen + *p*-Methoxy-styrol¹⁾.

1.1-Diphenyl-3-*p*-anisyl-cyclobutanon-2,



4.2 g Diphenyl-keten (1 Mol.) und 3.0 g *p*-Methoxy-styrol (1 Mol.) wurden 24 Stdn. im Bombenrohr auf 60° erhitzt. Das Additionsprodukt vom Schmp. 77—78° ist löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, unlöslich in Alkohol und Petroläther. Ausbeute 6 g = 84%.

0.1766 g Sbst.: 0.5469 g CO₂, 0.1041 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₂. Ber. C 84.14, H 6.14.

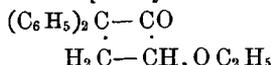
Gef. » 84.42, » 6.51.

Der Körper erleidet beim Erhitzen auf höhere Temperatur Spaltung in Diphenyl-keten und *p*-Methoxy-styrol.

Vinyl-äthyl-äther + Diphenyl-keten.

Der Vinyl-äthyl-äther bildet sich nach Claisen²⁾ in leidlicher Ausbeute, wenn man Acetal mit Phosphorpenoxyd bei Gegenwart von reinem Chinolin kocht. Zur Gewinnung guter Ausbeute ist es wesentlich, reines synthetisches Chinolin zu verwenden und nicht das chinaldin-haltige Teer-Chinolin³⁾.

Reaktionsprodukt: 1.1-Diphenyl-3-äthoxy-cyclobutanon-2,



7.3 g Diphenyl-keten (1 Mol.) und 3.0 g Vinyl-äthyl-äther (1¹/₁₀ Mol.) wurden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 60° erhitzt. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde in wäßrigem Äther aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung, sodann mit Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde abgesaugt, der feste Rückstand (8 g) in heißem Alkohol gelöst und mit so viel Wasser versetzt, daß eben eine ganz schwache Trübung entstand. Wurde sodann der Alkohol abgesaugt, so fiel ein weißes, krystallinisches Pulver aus. Es wurde abgenutscht, mit etwas Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das Anlagerungsprodukt löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Petroläther. Weißes,

¹⁾ Dargestellt nach Klages, B. 43, 195 [1910].

²⁾ Claisen, B. 31, 1021 [1898].

³⁾ Eine genaue Darstellung des Vinyl-äthyl-äthers, die in der Literatur sich noch nicht vorfindet, hat Hr. Geheimrat Claisen in liebenswürdiger Weise dem einen von uns mitgeteilt. Die Angaben sind in die Dissertation von E. Suter aufgenommen.

krystallinisches Pulver aus niedrig siedendem Petroläther. Schmp. 71—72°.

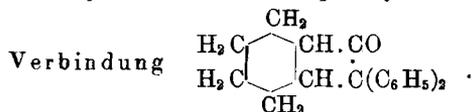
0.1147 g Sbst.: 0.3412 g CO₂, 0.0734 g H₂O.
 C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.20, H 6.76.
 Gef. » 81.08, » 7.11.

Das Cyclobutan-Derivat ist sehr unbeständig, schon beim schwachen Erhitzen tritt Spaltung in die Komponenten ein. Auch bei längerem Stehen zersetzt sich der Körper, wobei der Geruch nach Vinyl-äthyläther auftritt.

Mit alkoholischer Kalilauge wird auch dieser Vierring zu einer Säure aufgespalten, die nur schwer krystallisiert zu erhalten ist. Sie schmilzt unsharp bei 116°.

0.2788 g Säure verbrauchen 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n KOH (Titer 0.9866).
 C₁₈H₂₀O₂. Äquiv.-Gew. Ber. 284. Gef. 280.

Tetrahydro-benzol + Diphenyl-keten,



Erhitzt man 9.7 g Diphenyl-keten (1 Mol.) und 4.1 g Tetrahydro-benzol (1 Mol.) im Bombenrohr 10 Tage auf 100°, so erhält man obiges Produkt als festen Körper, der in Chloroform, Benzol, Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol löslich ist. Weiße Nadelchen (aus heißem Alkohol) vom Schmp. 129—130°. Ausbeute 8.5 g = 60%.

0.2834 g Sbst.: 0.9051 g CO₂, 0.1872 g H₂O.
 C₂₀H₂₀O. Ber. C 86.90, H 7.30.
 Gef. » 87.10, » 7.34.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung:

0.161 g Sbst. in 11.777 g Benzol: T₁ — T₂ = 0.265°. — 0.089 g Sbst. in 11.777 g Benzol: T₁ — T₂ = 0.137°.

Ber. Mol.-Gew. 276. Gef. Mol.-Gew. 258, 275.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bilden sich Diphenylketen und Tetrahydro-benzol zurück.

Aufspaltung zur Säure:

Diphenyl-cyclohexyl-essigsäure, (C₆H₅)₂(C₆H₁₁)C.COOH.

(Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. R. Flatt.)

Der obige Vierring wird bei kurzem Erhitzen (ca. 1 Stde.) mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge zu der Säure aufgespalten. Es wird wie früher aufgearbeitet: nach Vertreiben des Al-

kohols wird Wasser zugesetzt, die Lösung des Natriumsalzes filtriert und die Säure durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt. Sie stellt eine amorphe Masse dar, die durch langsames Ausfällen aus verd. Methylalkohol als Krystallpulver erhalten werden kann. Schmp. 122°.

0.2044 g Sbst.: 0.6132 g CO₂, 0.1408 g H₂O.

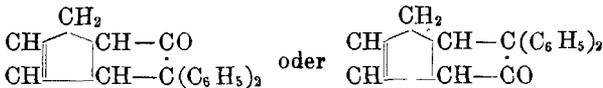
C₂₀H₂₂O₂. Ber. C 81.59, H 7.54.

Gef. » 81.84, » 7.70.

0.294 g Säure brauchten 10.55 ccm ¹/₁₀-n. KOH (Titer 0.98664).

Äquiv.-Gew. Ber. 294. Gef. 280.

Cyclopentadien + Diphenyl-keten:

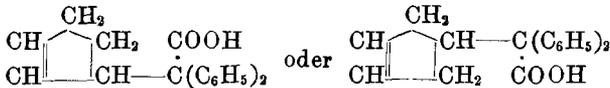


(Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. R. Flatt.)

Das Reaktionsprodukt, dessen Konstitution nicht genauer aufgeklärt ist, dem aber eine der beiden obigen Formeln zukommt, ist sehr leicht aus den Komponenten zu erhalten. Weiße Krystallwarzen aus Petroläther vom Schmp. 89—90°. Beim Erhitzen spaltet sich der Körper, wie schon beschrieben¹⁾, in die Ausgangsmaterialien.

Erhitzt man das Anlagerungsprodukt mit der berechneten Menge Phenylhydrazin 4 Stdn. auf 125°, so erhält man [Diphenyl-essigsäure]-phenylhydrazid. Schmp. 168°. Es tritt also auch hier Spaltung ein.

Aufspaltung zur Säure:



Der Vierring wird durch Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge zur Säure aufgespalten. Die Säure wird durch Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol als krystallisiertes Pulver vom Schmp. 125° erhalten.

0.1959 g Sbst.: 0.5889 g CO₂, 0.1155 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₂. Ber. C 81.98, H 6.52.

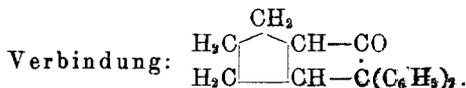
Gef. » 82.01, » 6.60.

Titration: 0.3643 g Sbst. brauchten 13.6 ccm ¹/₁₀-n. KOH (Titer 0.98664).

Äquiv.-Gew. Ber. 278. Gef. 268.

¹⁾ B. 44, 531 [1911].

Reduktion des Anlagerungsproduktes:



Das Anlagerungsprodukt läßt sich nach der Willstätterschen Methode reduzieren. 2 g Substanz, die in 96-proz. Alkohol gelöst waren, wurden mit 0.3 g Platinmohr versetzt und nahmen nach 6-stündigem Schütteln in Wasserstoff-Atmosphäre etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Reaktionsprodukt ist zum Teil in feinen Nadeln ausgeschieden; nach dem Erwärmen wurde filtriert, etwas eingedampft und so der neue Körper in weißen Nadeln vom Schmp, 92° erhalten. Die Mischprobe mit dem unreduzierten Körper, der bei 89—90° schmilzt, gibt eine Depression. Das Reduktionsprodukt spaltet sich beim Erhitzen, wie der unreduzierte Körper, leicht in die Komponenten, in Diphenyl-keten und Cyclopenten, welch letzteres aber wegen zu geringer Menge nicht genauer identifiziert werden konnte.

0.1995 g Sbst.: 0.6351 g CO₂, 0.1320 g H₂O.

C₁₉H₁₈O. Ber. C 86.99, H 6.92.

Gef. » 87.04, » 7.41.

Fulvene + Diphenyl-keten.

(Nach Untersuchungen von Hrn. Dr. H. W. Klever.)

Dimethyl-fulven reagiert mit Diphenyl-keten unter starker Erwärmung, doch konnte bei vorläufigen Versuchen kein kristallisiertes Produkt gewonnen werden.

Dagegen gelang es, durch Zusammenbringen von Methyl-phenyl-fulven mit Diphenyl-keten in geringer Menge ein kristallisiertes Anlagerungsprodukt zu erhalten, das aus je 1 Molekül der beiden Komponenten entstanden ist. Dieser Körper bildet sich auch dann, wenn man einen Überschuß von Diphenyl-keten auf das Fulven einwirken läßt. Die Reaktion erfolgt auch hier unter schwacher Erwärmung. Das Reaktionsprodukt wird durch Behandlung mit Äther von Schmierem befreit und durch Umkristallisieren mit Essigester rein erhalten. Weiße Krystalle vom Schmp. 168—169°.

0.2067 g Sbst.: 0.6809 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

C₂₇H₂₂O. Ber. C 89.46, H 6.12.

Gef. » 89.84, » 6.33.

Beim Erhitzen zerfällt das Anlagerungsprodukt in die Komponenten.

N-Methyl-pyrrol + Diphenyl-keten.

Diphenyl-keten lagert sich leicht an *N*-Methyl-pyrrol¹⁾ an und zwar erhält man ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Keten an 1 Mol. Methyl-pyrrol, auch wenn nur 1 Mol. Keten auf 1 Mol. des Pyrrols zur Reaktion gebracht wird.

5.9 g Diphenyl-keten (1 Mol.) und 2.5 g *N*-Methyl-pyrrol (1 Mol.) werden 5 Tage auf 60° erhitzt. Das überschüssige Pyrrol wird im Vakuum durch Absaugen entfernt, das zurückbleibende Anlagerungsprodukt in heißem Benzol gelöst und durch Zusatz von Äther krystallisiert. Man erhält so ein weißes Krystallpulver, das bei 190° sintert und unter Zersetzung bei ca. 200° schmilzt. Es ist löslich in Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Alkohol und Äther.

0.1338 g Sbst.: 3.4 ccm N (24°, 724 mm).

$C_{33}H_{27}O_2N$. Ber. N 3.0. Gef. N 2.8.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Spaltung in die Ausgangsmaterialien ein.

N-[Diphenyl-acetyl]-pyrrol, $C_6H_5N.CO.CH(C_6H_5)_2$.

(Nach Versuchen von Hrn. E. Ständt.)

Diesen Körper erhält man leicht aus Pyrrol und Diphenyl-keten, wenn man die Komponenten in Petroläther-Lösung einige Stunden zur Reaktion bringt. Bei eintägigem Stehen in Kohlensäure-Atmosphäre scheiden sich weiße Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt werden. Schmp. 122°.

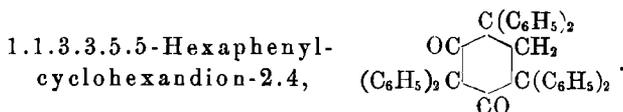
0.2033 g Sbst.: 0.6152 g CO₂, 0.1914 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.9840 g H₂O. — 0.1699 g Sbst.: 8.42 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{18}H_{15}ON$. Ber. C 82.80, H 5.75, N 5.32.

Gef. » 82.55, 82.58, » 5.58, 5.78, » 5.54.

asymm. Diphenyl-äthylen + Diphenyl-keten.

(Nach Versuchen von Hrn. Dr. H. W. Klever.)



Zum Unterschied von allen vorstehend beschriebenen Reaktionen erfolgt hier die Anlagerung derart, daß sich 2 Mol. Keten mit 1 Mol. des ungesättigten Körpers verbinden.

¹⁾ Dargestellt nach Vorschrift von Heß, B. 47, 1422 [1914]. — Das Methyl-pyrrol wurde durch zweimaliges Destillieren über metallisches Kalium von Pyrrol befreit.

8.7 g Diphenyl-keten (2 Mol.) + 4.0 g *asymm.* Diphenyl-äthylen (1 Mol.) wurden im Bombenrohr 14 Tage auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in wäßrigem Äther aufgenommen, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sodann wurde der Äther abgesaugt und der feste Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Das Anlagerungsprodukt fiel als weißes Pulver aus. Schmp. 180—181°. Es löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ist schwer löslich in Alkohol.

0.1444 g Sbst.: 0.4684 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.2154 g Sbst.: 0.6990 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

C₄₂H₃₂O₂. Ber. C 88.73, H 5.63.
Gef. » 88.46, 88.50, » 5.74, 5.77.

Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunkterniedrigung:

0.187 g Sbst. in 10.10 g Benzol: T₁ — T₂ = 0.179°.

C₄₂H₃₂O₂. Mol.-Gew. Ber. 568. Gef. 528.

$\alpha, \alpha, \gamma, \gamma, \varepsilon, \varepsilon$ -Hexaphenyl- δ -keto-capronsäure,
(C₆H₅)₂CH.CO.C(C₆H₅)₂.CH₂.C(C₆H₅)₂.COOH.

1.1 g des obigen Anlagerungsproduktes wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge von methylalkoholischem Natron am Rückflußkühler gekocht. Beim Aufarbeiten wurde obige Säure erhalten, die in Chloroform, Äther, Alkohol, Essigester, Aceton löslich, in Wasser und kaltem Petroläther unlöslich ist. Weiße Nadelchen (aus viel Petroläther), Schmp. 121—123°.

0.0574 g Sbst.: 0.1812 g CO₂, 0.0314 g H₂O.

C₄₂H₃₄O₃. Ber. C 86.0, H 5.8.
Gef. » 86.05, » 6.07.

128. H. Staudinger und S. Schotz¹⁾: Ketene, XXXIII.²⁾:

Versuche zur Herstellung von optisch-aktiven Ketenen.

[Mitteilung aus dem Chem. Inst. der Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 15. März 1920.)

Die Ketene addieren sehr leicht und quantitativ die verschiedenartigsten Verbindungen. Die Untersuchung dieser Additionsvorgänge hätte bei optisch-aktiven Ketenen besonderes Interesse geboten, da die Geschwindigkeit der Anlagerung von verschiedenen Verbindungen leicht durch Beobachtung der Änderung der Drehung quantitativ hätte

¹⁾ vergl. S. Schotz, Dissertation, Zürich 1914.

²⁾ Ketene, XXXII, siehe voranstehende Mitteilung.