

wurde; es entweicht Formaldehyd, aber nicht quantitativ, weil sich ein Teil polymerisiert, ein geringer Teil auch unter Kohlenoxyd-Abspaltung oder in anderer Weise zersetzt wird. Beim vorsichtigen Erhitzen der Substanz, Übertreiben des Formaldehyds und Auffangen desselben in Wasser wurden nur 14% (II: 18%) Formaldehyd erhalten. Nach Zusatz von Glaspulver stieg die Formaldehyd-Menge auf 36% und 41%, beim Zersetzen des Peroxyds durch Kochen mit Toluol konnten dagegen in den Vorlagen nur 22.0—22.1% Formaldehyd aufgefangen werden. Dagegen entsteht quantitativ Formaldehyd, wenn das Peroxyd bei Gegenwart von Wasser (ca. der 20-fachen Menge) durch Erhitzen im Bombenrohr auf 120—130° zersetzt wird; alsdann wurden 99.4 und 99.5% Formaldehyd gewonnen<sup>14)</sup>. Das weitere Spaltprodukt, das Benzophenon, wird dabei sofort rein erhalten und durch Mischprobe charakterisiert.

203. **H. Staudinger, K. Dyckerhoff<sup>1)</sup>, H. W. Klever und L. Ruzicka<sup>2)</sup>: Über Autoxydation organischer Verbindungen, IV.<sup>3)</sup>: Über Autoxydation der Ketene.**

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 15. April 1925.)

Von den Ketenen sind nur die farbigen Keto-ketene, nicht aber die farblosen Aldo-ketene autoxydabel, ebenso wie nur die ersteren sich leicht an ungesättigte Verbindungen, z. B. an Carbonylderivate anlagern können. Die farbigen Produkte besitzen danach eine viel reaktionsfähigere Doppelbindung, und entsprechend ist auch das tief orangefarbige Diphenyl-keten reaktionsfähiger sowohl gegenüber ungesättigten Verbindungen als auch gegen Sauerstoff als das gelbe Dimethyl-keten. Auf diesen Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei den Ketenen ist schon früher hingewiesen worden<sup>4)</sup>.

Der Verlauf der Autoxydation ist bisher beim Dimethyl-, beim Diphenyl-keten und beim Methyl-phenyl-keten genauer untersucht. Das Dimethyl-keten liefert bei tiefer Temperatur ein Peroxyd, das sich aus Essigester als Gallerte, aus Äther in Form eines weißen Pulvers abscheidet. Nach dem Trocknen ist es eine äußerst explosive Substanz, die bei Berührung, oft auch spontan, mit großer Gewalt detoniert, so daß schon durch geringe Mengen, die an den Wänden haften, Gefäße zertrümmert werden können. Es konnte deshalb nicht zur Analyse gebracht werden. Bei Gegenwart von

<sup>14)</sup> Der Formaldehyd wurde nach der Romijnschen Methode bestimmt und schließlich auch nach Vorländers Angaben als Methylen-bis-dimethyl-dihydroresorcin charakterisiert.

<sup>1)</sup> vergl. Dissertation von K. Dyckerhoff: Beiträge zur Autoxydation organischer Stoffe, Karlsruhe 1910. Eine vorläufige Zusammenstellung der Resultate findet sich im Band I der Chemie in Einzeldarstellungen, „Die Ketene“, S. 49.

<sup>2)</sup> vergl. dessen Dissertation: Über das Phenyl-methyl-keten, Karlsruhe 1911.

<sup>3)</sup> III. Mitteilung voranstehend. Gleichzeitig VII. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen, I. Mitteilung über Ketene, XLIX. Mitteilung: *Helv.* 7, 19 [1924].

<sup>4)</sup> H. Staudinger, „Die Ketene“, S. 97; vergl. weiter die Dissertation von G. C. Lardy: Spectres d'absorption ultra-violets de quelques Cétènes et de leurs Dimères, Zürich 1924.

Äther oder Essigester verläuft die Zersetzung gefahrlos und erfolgt langsam beim Stehen bei Zimmertemperatur. Dabei erhält man als Zerfallsprodukte Aceton und Kohlendioxyd, letzteres wurde quantitativ bestimmt und gefunden, daß bei der Autoxydation ungefähr 85–90% der berechneten Menge Kohlendioxyd abgespalten wird. Daß die Reaktion nicht quantitativ verläuft, ist darauf zurückzuführen, daß neben der Autoxydation noch Polymerisationsprozesse vor sich gehen, und zwar werden bekanntlich die letzteren durch die anderen begünstigt. Ein Monoxyd konnte bei der Autoxydation, auch beim Arbeiten unter anderen Bedingungen, z. B. in der Hitze, nicht beobachtet werden<sup>5)</sup>.

Nach seinen physikalischen Eigenschaften, der völligen Unlöslichkeit und dem amorphen Aussehen, ist das Mol-Oxyd eine hochpolymere Substanz, die dem in der vorigen Mitteilung beschriebenen *asymm.* Diphenyl-äthylen-Peroxyd an die Seite gestellt werden kann. Dem widerspricht nicht die starke Explosivität; auch bei dem Peroxyd des diphenylmethylen-kohlensauren Kaliums<sup>6)</sup> wird dieselbe Empfindlichkeit beobachtet, obwohl auch dieses als hochpolymer anzusehen ist.

Das Diäthyl-keten verhält sich bei der Autoxydation ganz ähnlich, nur erfolgt die Einwirkung von Sauerstoff nicht so rasch; das Peroxyd ist dagegen zersetzlicher, so daß es etwas schwieriger zu erhalten ist. Bei den höheren aliphatischen Ketenen ist die Isolierung eines Peroxyds oft unausführbar, weil die Bildungsgeschwindigkeit geringer ist als die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Bei dem recht autoxydablen Methyl-phenyl-keten erhält man ein Peroxyd beim Arbeiten bei  $-80^{\circ}$ . Dieses konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht näher untersucht werden, bei Zimmertemperatur entstehen bei der Autoxydation nur die Zerfallsprodukte Acetophenon und Kohlendioxyd und weiter ein beständiges Monoxyd.

Bei dem sehr autoxydablen Diphenyl-keten ist ein Peroxyd auch bei  $-80^{\circ}$  nicht zu erhalten. Es bilden sich wie bei Zimmertemperatur Benzophenon und Kohlendioxyd, also die Spaltprodukte des Mol-Oxyds, weiter vor allem Keten-oxyde und schließlich unter besonderen Bedingungen, bei der Autoxydation bei höherer Temperatur, Benzilid, das als dipolymeres Monoxyd aufgefaßt werden kann. Diese Monoxyd-Bildung ist nicht etwa darauf zurückzuführen, daß das überschüssige Keten dem Mol-Oxyd Sauerstoff entzieht; denn die Ausbeuten an Monoxyd sind die gleichen, ob man bei Gegenwart von überschüssigem Keten oder von Sauerstoff-Überschuß arbeitet.

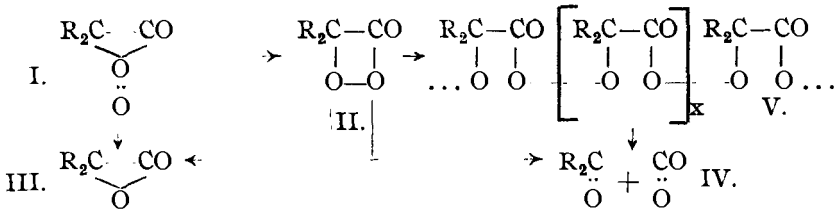
Zur Deutung dieser Reaktion wurde früher die Annahme gemacht<sup>7)</sup>, daß sich Sauerstoff primär asymmetrisch anlagert, daß dieses asymmetrische Mol-Oxyd I entweder Sauerstoff abspaltet und so die Monoxyde III liefert oder sich zu einem symmetrischen Mol-Oxyd II umlagert, das dann die bekannte Vierring-Spaltung IV erleidet.

Nach der vorigen Mitteilung sind aber die isolierten Peroxyde polymere Produkte, evtl. der Formel V; die monomeren symmetrischen Mol-Oxyde II sind dagegen nicht bekannt. Darnach können diese die primären Produkte

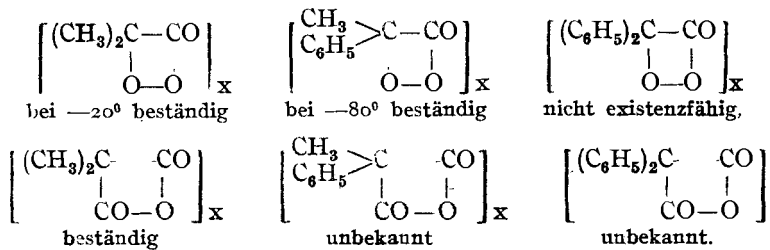
<sup>5)</sup> Es kann in geringer Menge unter den Nebenprodukten vorhanden sein.

<sup>6)</sup> H. Staudinger und P. Meyer, *Helv. 5*, 656 [1922].

<sup>7)</sup> H. Staudinger, „Die Ketene“, ferner I. Ruzicka, *Dissertat.*, Karlsruhe 1911.



der Reaktion darstellen, und es ist nicht notwendig, dafür ein asymmetrisches Mol-Oxyd I anzunehmen. Diese primären Mol-Oxyde können sich entweder spalten oder polymerisieren. Bei den Ketenen sind die polymeren Peroxyde V sehr explosiv, und zwar nimmt ihre Beständigkeit vom Dimethyl- über das Diäthyl- zum Methyl-phenyl-keten ab. Auch bei den analog konstituierten Malonsäure-anhydriden macht man die gleiche Erfahrung. Das hochpolymere Dimethyl-malonsäure-anhydrid ist beständiger als das Diäthyl-derivat, das Methyl-phenyl-malonsäure-anhydrid ist dagegen nicht zu erhalten. Möglicherweise hängt die Unbeständigkeit der phenyl-substituierten Keten-Peroxyde, wie der Malonsäure-anhydride mit der geringeren Tendenz zu Polymerisation infolge der Phenylgruppe zusammen.



Die monomeren Mol-Oxyde II müssen weiter auch unter Sauerstoff-Abspaltung in Monoxyde III übergehen; die Tendenz zu dieser Abspaltung muß vom Dimethyl- zu dem Methyl-phenyl- und Diphenyl-keten zunehmen; denn im ersten Fall wurde kein Monoxyd beobachtet, und es kann also höchstens als Nebenprodukt entstehen, beim Methyl-phenyl-keten bilden sich etwa 50% Monoxyd, beim Diphenyl-keten 70–80%.

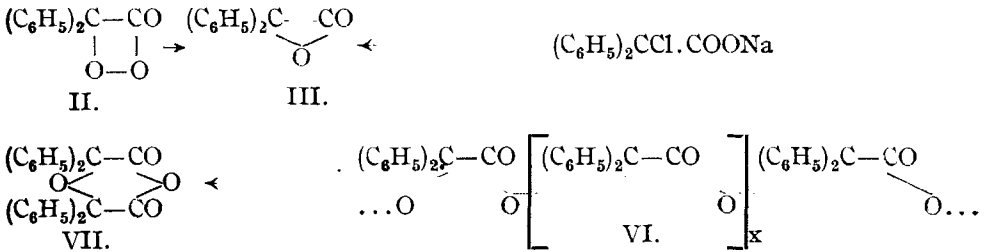
Früher wurde diese Annahme, daß der Vierring ein Sauerstoffatom abspalten könne, nicht in Betracht gezogen, weil es nach der Spannungstheorie nicht wahrscheinlich erschien, daß ein Vierring in einen Dreiring übergehe, aber die Monoxyde stellen nicht Dreiringe, sondern polymere Körper oder Umlagerungsprodukte dar.

Ob diese polymeren Monoxyde sich auch durch Zersetzen der polymeren Peroxyde bilden können, ist bis jetzt nicht zu entscheiden<sup>8)</sup>.

Bei der Autoxydation des Diphenyl-ketens ist letztere Reaktion wenig wahrscheinlich; die Bildung der polymeren Keten-oxyde, ebenso des

<sup>8)</sup> Engler und Frankenstein, B. 34, 2933 [1901], beschreiben den Übergang des Dimethyl-fulven-Peroxyds in ein Monoxyd, beide sind nach den physikalischen Eigenschaften voraussichtlich polymer. Die weitere Untersuchung des leider recht mühsam zugänglichen Methyl-phenyl-ketens dürfte evtl. noch mehr Aufschluß geben, vergl. weiter die Zersetzung des Peroxyds des diphenyl-methylen-kohlensauren Kaliums, Helv. 5, 663 [1923].

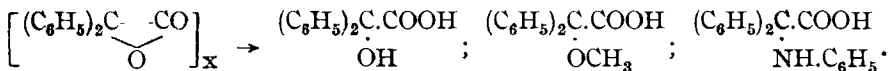
Benzilids ist vielmehr wie folgt aufzufassen: Das monomere Keten-oxyd III ist infolge von Spannungsverhältnissen unbeständig; es bildet sich daraus entweder das dimolekulare Benzilid VII oder die hochpolymeren Keten-oxyd VI.



Daß das Benzilid VII ein Polymerisationsprodukt eines  $\alpha$ -Lactons darstellt, zeigt auch seine Bildung beim Erhitzen von diphenyl-chlor-essigsäurem Natrium. Da nach Stollé<sup>9)</sup> dem Benzilid die Formel eines Anhydrids VII und nicht die eines inneren Esters zukommt, so kann hier seine Bildung nur über das  $\alpha$ -Lacton erfolgen.

Die bei der Autoxydation des Diphenyl-ketens entstehenden Keten-oxyd stellen ein Gemisch von amorphen Körpern dar, das sich durch Unterschiede in der Löslichkeit in einzelne Fraktionen zerlegen läßt. Es konnte so ein hochschmelzendes (über 210°), in Äther und Aceton unlösliches Keten-oxyd isoliert werden, das sich in Benzol und Chloroform kolloid auflöst. Weiter ein bei tieferer Temperatur — bei 170° — schmelzendes Keten-oxyd, das sich in Äther und Aceton auflöst, und endlich entsteht ein Gemisch von schmierigen, auch in Petroläther etwas löslichen Keten-oxyd, die nicht rein dargestellt werden konnten.

Alle diese Produkte zeigen dieselben Umsetzungen: mit Wasser bzw. beim Behandeln mit Eisessig entsteht Benzilsäure, mit Methylalkohol Methoxy-benzilsäure, mit Anilin Anilido-benzilsäure.



Durch höheres Erhitzen werden die Keten-oxyd zum Teil weitgehend zersetzt, zum Teil bildet sich Benzilid, das erst bei höherer Temperatur — über 250° — gespalten wird, während der Zersetzungspunkt der Keten-oxyd, wie erwähnt, zwischen 150—200° liegt. Dabei muß zuerst eine Entpolymerisation zu dem  $\alpha$ -Lacton erfolgen, das sich dann weiter zu dem stabilen Benzilid polymerisiert<sup>10)</sup>. Beträchtliche Unterschiede bestehen nur in der Reaktionsfähigkeit: die leichtlöslichen, tiefer schmelzenden Produkte sind zersetzlicher und reagieren viel rascher, z. B. mit Wasser und Methylalkohol, als die höherschmelzenden.

Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei dem Poly-oxymethylen, bei dem Poly-dimethylketen, das durch Polymerisation von Dimethyl-keten

<sup>9)</sup> Stollé, B. 43, 2472 [1910].

<sup>10)</sup> Auch beim vorsichtigen Erhitzen des diphenyl-chlor-essigsäuren Natriums entstehen Keten-oxyd, die bei höherem Erhitzen sich in Benzilid umlagern. Diese Reaktion muß noch genauer untersucht werden.

mit Trimethylamin erhalten wird und über das an anderer Stelle berichtet werden soll; ferner bei Dimethyl-malonsäure-anhydrid und endlich bei Cyclokautschuk<sup>11)</sup>. Bei allen diesen Verbindungen finden wir verschiedene hochpolymere Produkte, die sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit unterscheiden, und man kann annehmen, daß überall mit der Zunahme des Polymerisationsgrades der Schmelzpunkt steigt, die Löslichkeit abnimmt und die Reaktionsfähigkeit geringer wird. Bisher war es nur beim Poly-oxymethylen möglich, durch Abbau und Gewinnung größerer Spaltstücke in den Bau der Verbindung weiter einzudringen<sup>12)</sup>. Ähnlich soll auch zur Aufklärung der Konstitution der Poly-ketenoxycyde vorgegangen werden<sup>13)</sup>.

Das dimolekulare, krystallisierte Keten-oxycyde, das Benzilid, ist viel beständiger als das hochmolekulare, es wird z. B. durch Wasser und Anilin sehr viel langsamer gespalten und erst bei höherer Temperatur, bei 250°, zersetzt, während die Poly-ketenoxycyde bei 150–200° zerfallen. Im Benzilid, dem Sechsring, sind die Valenzen viel vollständiger abgesättigt als in den Poly-ketenoxycyden, in denen evtl. freie Endvalenzen die größere Reaktionsfähigkeit verursachen.

Gleiches beobachtet man auch in zahlreichen anderen Fällen, so wird das dimolekulare Dimethyl-keten, das Tetramethyl-cyclobutan-dion, erst bei höherer Temperatur entpolymerisiert als das Polyoxymethylen, und im Trioxymethylen ist der Sechsring stabiler als im Poly-oxymethylen; es wird schwerer entpolymerisiert und durch Wasser langsamer angegriffen:

z. B.  $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} \text{CH}_2$  beständiger als  $\dots \text{O} \cdot \text{CH}_2 - [\text{O} \cdot \text{CH}_2 - ]_x \text{O} \cdot \text{CH}_2 \dots$

### Beschreibung der Versuche.

#### Autoxydation des Dimethyl-ketens.

Leitet man in eine gekühlte Lösung von Dimethyl-keten in Äther trocknen Sauerstoff oder Luft ein, so scheidet sich das Peroxyd als Pulver aus, in Essigester ist dagegen die Abscheidung gelatinös. Nach dem Abfiltrieren erhält man eine weiße, amorphe Masse, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Zusammensetzung des Produktes konnte nicht ermittelt werden, da es nach dem Auswaschen und Trocknen auch bei –80°, z. B. beim Reiben mit dem Spatel äußerst heftig explodiert. Beim Arbeiten mit Dimethyl-keten ist darauf zu achten, daß geringe Mengen von Peroxyd, die die Glaswände eines Apparates bedecken, denselben nach dem Trocknen durch Explosion zertrümmern können. Setzt man reines Dimethyl-keten bei gewöhnlicher Temperatur trockner Luft aus, so bildet sich das Peroxyd, das meist spontan explodiert.

In ätherischer Suspension ist das Peroxyd haltbarer, hauptsächlich bei –20°; bei Zimmertemperatur zersetzt es sich ziemlich rasch unter Kohlensäure-Abspaltung, aber ohne daß hier Explosionen beobachtet worden sind. Als Zersetzungsprodukte wurden Aceton und Kohlendioxyd nachge-

<sup>11)</sup> vergl. Z. Ang. 38, 226 [1925].

<sup>12)</sup> H. Staudinger und M. Lüthy, Helv. 8, 41 [1925].

<sup>13)</sup> Bisher ist es nur gelungen, daraus ein Zwischenprodukt von 2 Keten-oxycyden + H<sub>2</sub>O zu erhalten.

wiesen, und zwar wurde letztere durch Auffangen in Barytwasser quantitativ bestimmt, und so bei zwei Versuchen 85 und 86% der berechneten Menge erhalten; Aceton wurde durch sein Semicarbazon charakterisiert. Das Peroxyd setzt weiter zum Unterschied von dem des Diphenyl-äthylen aus Jodkalium Jod in Freiheit.

Das Nebenprodukt der Autoxydation konnte bis jetzt nicht identifiziert werden, in geringer Menge entstehen Polymere des Ketens. Ein Dimethylketen-oxyd, das sich leicht hätte in Oxy-isobuttersäure verwandeln lassen müssen, konnte nicht nachgewiesen werden.

#### Autoxydation des Methyl-phenyl-ketens.

Leitet man in eine  $\frac{1}{2}$ -n. Lösung von Methyl-phenyl-keten bei  $-80^{\circ}$  Sauerstoff ein, so erhält man einen weißen Niederschlag des Peroxyds; ein Zerfall, der sich durch die Kohlensäure-Abspaltung leicht bemerkbar gemacht hätte, ist nicht wahrzunehmen. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung beginnt bald seine Zersetzung unter Entwicklung von Kohlendioxyd, die sich durch Stoßen und Spritzen des Petroläthers bemerkbar macht. Wenn man rasch bei  $-80^{\circ}$  abfiltriert, kann man das Peroxyd als weißes, äußerst zersetzliches Pulver erhalten; es ist aber nicht rein, sondern mit Monoxyden untermischt. Beim Schütteln mit Jodkalium wird Jod frei gemacht. Die Zerfallsprodukte des Peroxyds sind Kohlendioxyd und Acetophenon, das als Semicarbazon charakterisiert wurde.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur in eine  $\frac{1}{2}$ -n. Lösung von Methyl-phenyl-keten Sauerstoff ein, so wird sie bald entfärbt, und es scheidet sich ein Monoxyd als weißes Pulver aus; Peroxyd-Bildung ist hier nicht zu beobachten, wohl aber entstehen die Zerfallsprodukte Acetophenon und Kohlendioxyd. Durch Abfiltrieren wurden ungefähr 55% der berechneten Menge Monoxyd erhalten. In den Petroläther-Mutterlaugen bilden sich Acetophenon und möglicherweise etwas leichtlösliches Monoxyd. Das abfiltrierte Methyl-phenyl-keten-monoxyd ist ein weißes, amorphes Pulver, das sich in Äther leicht auflöst und bei  $140-160^{\circ}$  unter Kohlendioxyd-Entwicklung sich zersetzt.

0.1382 g Sbst.: 0.3700 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1177 g Sbst.: 0.3135 g  $\text{CO}_2$ , 0.0574 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 72.97, H 5.4. Gef. C 73.05, 72.66, H 5.45.

Wahrscheinlich liegt auch in diesem Monoxyd ein Gemisch von Polymeren vor, die Trennung wurde noch nicht untersucht, ebenso wegen der schweren Zugänglichkeit keine weiteren Reaktionen vorgenommen.

#### Autoxydation des Diphenyl-ketens<sup>14)</sup>.

Leitet man in eine Lösung von Diphenyl-keten in Petroläther bei  $-80^{\circ}$  Sauerstoff ein, so bildet sich zum Unterschied mit der Autoxydation des Methyl-phenyl-ketens sofort Kohlendioxyd; der sich abscheidende weiße Niederschlag besteht nicht aus einem Peroxyd, sondern stellt sofort Monoxyd dar.

Die Autoxydation des Diphenyl-ketens wurde unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt und der Autoxydationsverlauf an der Kohlen-

<sup>14)</sup> Bei der Oxydation des Diphenyl-ketens mit Kaliumpermanganat in trockenem Aceton entsteht, wie hier anhangsweise angeführt werden soll, hauptsächlich Benzophenon und Kohlendioxyd.

säure-Abspaltung verfolgt, ohne daß die bisherigen Resultate einen weiteren Aufschluß ergeben.

In verdünnter 4-proz. Xylol-Lösung wurden bei Einleiten von Sauerstoff  
I. 18.0 und II. 18.1 % CO<sub>2</sub> erhalten,  
in 40-proz. I. 23.4 und II. 24.7 % CO<sub>2</sub>, beide Versuche bei 36°.

In eine Lösung von 14 g Diphenyl-keten in 200 ccm Petroläther wurde bei 0° während 6 Stdn. Sauerstoff eingeleitet und so 14.8 g Keten-oxyde als Niederschlag erhalten = 70%. Aus diesem Produkt konnte durch Behandeln mit Äther und Aceton ein Rückstand von 7.8 g = 37% hochmolekulares Poly-ketenoxyd erhalten werden. Die in Lösung gegangenen 7 g sind ein Gemisch von niedermolekularen Keten-oxyden. In der Petroläther-Lösung, in der noch 30% des Reaktionsproduktes enthalten sind, befindet sich Benzophenon und ein geringer Teil der Keten-oxyde. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels kann aus dem Rückstand durch Behandeln mit tiefsiedendem Petroläther Benzophenon extrahiert werden (Charakterisierung als Phenyl-hydrason). Die in Petroläther unlöslichen schmierigen Anteile stellen ebenfalls Keten-oxyde dar, da sie durch Behandeln mit Methylalkohol sehr leicht in Diphenyl-methoxy-essigsäure überzuführen sind.

Dieselbe Menge Diphenyl-keten in Petroläther-Lösung wurde bei einem weiteren Versuch derart oxydiert, daß die Keten-Lösung in einen mit Sauerstoff gefüllten Kolben eingetropt wurde, so daß immer ein Sauerstoff-Überschuß vorhanden war. Beim Aufarbeiten durch Zugabe von Petroläther wurde ungefähr die gleiche Menge, und zwar 12.5 g = 60% an Keten-oxyden und davon 7.8 g = 37% an hochmolekularem Keten-oxyd erhalten.

Autoxydation des Diphenyl-ketens in siedendem Benzol.

In eine  $\frac{1}{2}$ -n. Lösung von Diphenyl-keten (19 g) in Benzol (200 ccm) wurde unter Kochen am Rückflußkühler während  $9\frac{1}{2}$  Stdn. Sauerstoff eingeleitet, solange, als noch eine Kohlensäure-Entwicklung bemerkbar war. Nach dem Abfiltrieren des Benzols wurde das schmierige, braune Autoxydationsprodukt mit Petroläther extrahiert und so Benzophenon und die leichter löslichen Keten-oxyde entfernt. Aus dem unlöslichen Anteil konnten dann nach dem Herauslösen der Schmierien mit Äther 5.3 g Benzilid (also ca. 16-proz. Ausbeute) gewonnen werden. Schmp. 194° nach dem Umkrystallisieren aus Äther.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 80.11, 80.14, H 4.86, 5.21.

Daß das Benzilid nicht etwa durch Umlagerung von höherpolymerem Keten-oxyd unter diesen Bedingungen entsteht, wurde dadurch nachgewiesen, daß erst Diphenyl-keten durch Einleiten von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur autoxydiert und dann danach längere Zeit gekocht wurde. Unter diesen Bedingungen konnte nur ein Gemisch von Keten-oxyden, aber kein Benzilid nachgewiesen werden; die Autoxydationsprodukte sind also hier dieselben wie bei tiefer Temperatur, und die Keten-oxyde werden durch Kochen in Benzol nicht verändert.

Hochpolymeres Diphenyl-keten-oxyd.

Diese Verbindung stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton und kaltem Eisessig unlöslich ist, sich in heißem Tetrachlorkohlenstoff und Trichlor-äthylen leicht auflöst, etwas schwerer dagegen in Benzol. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Äther kann es gereinigt werden und wird als weißes Pulver erhalten. Beim Abdunsten

der Benzol- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung resultiert dagegen ein durchsichtiger Lack.

0.1145 g Sbst.: 0.3365 g CO<sub>2</sub>, 0.0509 g H<sub>2</sub>O. — 0.1253 g Sbst.: 0.3666 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 80.15, 79.80, H 4.97, 4.70.

In siedendem Tetrachlorkohlenstoff wurde keine Siedepunkt-Erhöhung beobachtet. Die reine Verbindung zersetzt sich bei raschem Erhitzen auf 200—210° unter Kohlendioxyd-Entwicklung und sintert zu einer schwarz-roten Flüssigkeit zusammen. Bei langsamem Erhitzen tritt die Zersetzung schon tiefer, bei 180°, ein. Die Zersetzungsprodukte sind bei höherer Temperatur die gleichen wie die der Benzilsäure<sup>15)</sup>, man erhält also Benzophenon, Kohlendioxyd und Diphenyl-essigsäure.

Zersetzt man aber Keten-oxyd (4 g) unter Zusatz von 10 ccm absol. Äther durch 12-stdg. Erhitzen im Bombenrohr auf 150—160°, so kann aus der tiefrotbraunen Lösung neben Benzophenon und Diphenyl-essigsäure Benzilid vom Schmp. 192—193° isoliert werden. Wie im theoretischen Teil angegeben, läßt sich dessen Bildung so erklären, daß primär eine Entpolymerisation stattfindet und daß dann die Benzilid-Bildung erfolgt. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure gibt das Keten-oxyd die Benzilsäure-Reaktion. Gegen Wasser und Natronlauge ist es relativ beständig, durch Zusammenschmelzen mit konz. Natronlauge erhält man Benzilsäure, ebenso nimmt es durch längeres Erhitzen auf 100° an feuchter Luft fast die berechnete Menge Wasser auf und verwandelt sich auch in Benzilsäure. Am besten gelingt die Umwandlung durch Kochen mit Eisessig.

Nach 8-stdg. Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad erhält man Diphenyl-anilino-essigsäure<sup>16)</sup>, Schmp. 168° nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Zur Überführung in die Diphenyl-methoxy-essigsäure muß das hochpolymere Keten-oxyd im Bombenrohr mit Methylalkohol einige Stunden auf 120° erhitzt werden, solange bis Lösung eingetreten ist. Die so gewonnene Diphenyl-methoxy-essigsäure schmolz bei 120—121°.

#### Niedermolekulares Diphenyl-keten-oxyd.

Dieses Produkt ist wie das hochmolekulare Keten-oxyd ein amorphes, weißes Pulver und unterscheidet sich nur durch die Löslichkeit; es löst sich in Äther und Aceton; in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff viel leichter und schneller als das hochpolymere Keten-oxyd. In Methyl- und Äthylalkohol und Petroläther ist es unlöslich und kann durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther gereinigt werden. Nach längerem Stehen nimmt die Löslichkeit des niedermolekularen Keten-oxyd in Äther ab, das Präparat altert gewissermaßen.

0.1185 g Sbst.: 0.3462 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — 0.1373 g Sbst.<sup>17)</sup>: 0.4003 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 79.68, 79.50, H 5.78, 5.30.

<sup>15)</sup> vergl. B. 44, 545 [1911].

<sup>16)</sup> vergl. Stollé, B. 43, 2472 [1910], Schmp. 168°.

<sup>17)</sup> Beim niedermolekularen Keten-oxyd wurde der Kohlenstoffgehalt fast immer zu gering, der Wasserstoffgehalt fast immer zu hoch gefunden. Es ist sehr leicht möglich, daß das niedermolekulare Keten-oxyd schon etwas Wasser gebunden enthält, gerade so wie polymere Formaldehyde in der Regel als hochmolekulare Polyoxymethylenhydrate vorliegen.



Dieses niedermolekulare Keten-oxyd zersetzt sich bedeutend tiefer als das hochmolekulare; bei langsamem Erhitzen beginnt es schon bei 120—130° sich zu zersetzen, bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei 160—180° unter Gasentwicklung zu einer rotbraunen Masse zusammen.

Zum Unterschied vom hochmolekularen Keten-oxyd wird es durch 1-stdg. Erwärmen mit verd. Natronlauge völlig in Benzilsäure übergeführt, ebenso schon bei längerem Kochen mit Wasser. Durch 1-stdg. Kochen mit Methylalkohol geht es in Lösung unter Bildung von Diphenyl-methoxy-essigsäure. Mit Anilin bildet sich beim kurzen Erhitzen die Diphenyl-anilino-essigsäure, mit konz. Schwefelsäure gibt es die Benzilsäure-Reaktion.

#### Diphenyl-methoxy-essigsäure.

Diese Säure wurde aus dem hochmolekularen Keten-oxyd durch Erhitzen mit Methylalkohol im Bombenrohr, aus niedermolekularen Keten-oxyden durch einfaches Kochen erhalten. Am schnellsten bildet sie sich aus den schmierigen, nicht krystallisierten Keten-oxyden durch Kochen mit Methylalkohol. Um sie von Benzilsäure zu befreien, kann sie in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther gelöst werden, da sie sich darin leichter als Benzilsäure löst. Aus Methylalkohol oder aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther erhält man die Säure als farblose Krystalle vom Schmp. 120—121°.

0.1539 g Sbst.: 0.4182 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O. — 0.2140 g Sbst.: 0.5825 g CO<sub>2</sub>, 0.1126 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.38, H 5.97. Gef. C 74.11, 74.24, H 5.91, 5.85.

Durch langes Kochen mit Eisessig wird Benzilsäure zurückgebildet, durch Natronlauge wird die Säure dagegen nicht verändert.

#### Darstellung des Benzilids aus Diphenyl-chlor-essigsäure.

Die Keten-oxyde stellen Polymerisationsprodukte eines  $\alpha$ -Lactons dar; die Kenntnis dieser monomeren Verbindung wäre natürlich von Interesse gewesen. Wir versuchten sie deshalb aus Diphenyl-chlor-essigsäure bzw. diphenyl-chlor-essigsäurem Natrium herzustellen; bei ca. 10-stdg. Erhitzen dieser Reagenzien im Vakuum auf 125° erhält man Benzilid, und zwar in ca. 80—90-proz. Ausbeute<sup>18)</sup>. Schmp. 192—193.5°. Das Benzilid ist gegen Anilin, Eisessig viel beständiger als die Keten-oxyde, z. B. wird es durch stundenlanges Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad nicht verändert. Die mit kochendem Anilin entstehenden Reaktionsprodukte wurden noch nicht genauer untersucht, unter anderen bildet sich Anilido-benzilsäure-anilid. Auch von Eisessig wird das Benzilid viel schwerer angegriffen als die Keten-oxyde, und die Beständigkeit dieses Ringkörpers im Vergleich zu den Hochpolymeren ist auffallend. Das diphenyl-chlor-essigsäure Natrium wurde durch vorsichtiges Zufügen der berechneten konz. Natriumalkoholat-Lösung zu einer absol. ätherischen Lösung von Diphenyl-chlor-essigsäure hergestellt und so als weißes Pulver erhalten.

Ber. Cl 13.20, Na 8.56. Gef. Cl 12.93, Na 5.52.

<sup>18)</sup> Beim Erhitzen von diphenyl-chlor-essigsäurem Natrium auf nur 100° tritt schon Abspaltung von Chlornatrium ein, und hier bilden sich nach Vorversuchen die polymeren Keten-oxyde; diese Reaktion muß aber noch genauer studiert werden.