

144. Wolfgang Langenbeck und Hilde Langenbeck: Über ein tiefgefärbtes dimeres Keten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 19. März 1928.)

Bei Gelegenheit einer Elementaranalyse, bei der Benzilsäure als Probesubstanz diente, beobachtete der eine von uns das Auftreten tief braunrot gefärbter Dämpfe, die sich an der Wandung des Rohres zu dunklen Tröpfchen kondensierten. Die Isolierung des gefärbten Stoffes schien nicht aussichtslos, da es sich offenbar um einen niedrig-molekularen Körper handelte. Daß dies aber so leicht gelingen würde, wagten wir nicht zu hoffen, zumal die Zersetzung der Benzilsäure schon mehrfach untersucht worden ist.

Bei der Durchsicht der Literatur zeigte sich nämlich, daß dieselbe Beobachtung schon im Jahre 1870 von A. Jena gemacht worden ist. Jena schreibt¹⁾: „Bei der Destillation der Benzilsäure geht ein rotbraunes, empyreumatisch riechendes Öl über, das mit Wasser-Dämpfen überdestilliert werden kann.“ Über Versuche zur Isolierung des gefärbten Stoffes wird aber nichts berichtet. Bei mehrstündigem Erhitzen der Benzilsäure auf 180° erhielt Jena eine tiefrote Flüssigkeit, aus der Benzophenon isoliert wurde, neben einigen anderen Stoffen, deren Auftreten sich später nicht bestätigte. H. Klinger und O. Standke²⁾ fanden, daß unter denselben Bedingungen die Benzilsäure in Kohlenoxyd, Wasser, Benzophenon und eine schwarzrote, harzige Substanz zerfällt. J. U. Nef³⁾ erhielt nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Benzilsäure auf 180–200° Kohlendioxyd (kein Kohlenoxyd), Wasser, Benzophenon und Diphenyl-essigsäure. Aufklärung über den Reaktionsverlauf brachte erst eine Arbeit von H. Staudinger⁴⁾, in der nachgewiesen wurde, daß bei gelindem Erhitzen der Benzilsäure zuerst Benzilid entsteht. Bei höherer Temperatur zerfällt dieses in Kohlendioxyd, Benzophenon und Diphenyl-keten. Bei den Versuchen von Nef hatte sich also das Diphenyl-keten mit dem gleichzeitig entstehenden Wasser zu Diphenyl-essigsäure umgesetzt. Das daneben auftretende tiefrote Harz entsteht nach Staudinger durch Polymerisation des Diphenyl-ketens.

Allen bisherigen Versuchen war gemeinsam, daß die Benzilsäure längere Zeit auf verhältnismäßig niedriger Temperatur gehalten wurde. Es war denkbar, daß sich hierbei der anfangs vielleicht entstehende rote Stoff zum größten Teil weiter veränderte und aus diesem Grunde bisher nie isoliert werden konnte. In der Tat erhielten wir bei sehr kurzem, aber sehr energischem Erhitzen von roher Benzilsäure sofort in leidlicher Ausbeute prachthvolle, violett-schwarze Krystalle, die gesuchte Verbindung.

Indessen blieb bei Verwendung von reiner Benzilsäure der Erfolg wieder aus. Zwar trat auch hierbei eine tiefrote Färbung auf, es ließen sich aber keine gefärbten Krystalle isolieren. Die Ursache liegt darin, daß rohe Benzilsäure von der Darstellung her stets Spuren des Kaliumsalzes enthält. Beim Ansäuern des benzilsauren Kaliums fällt die Säure nämlich anfangs ölig aus und schließt etwas Salz ein. Diese geringen Spuren Alkali

¹⁾ A. **155**, 82 [1870].

²⁾ B. **22**, 1213 [1889].

³⁾ A. **298**, 242 [1897].

⁴⁾ B. **44**, 543 [1911].

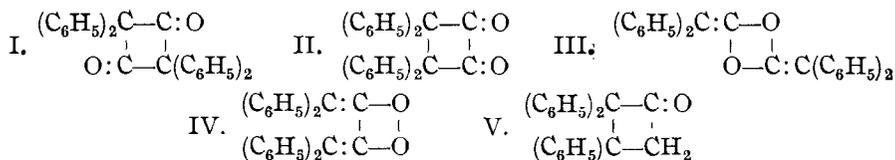
beschleunigen die Bildung des roten Stoffes. Man erzielt dieselbe Katalyse dadurch, daß man die reine Benzilsäure mit etwas Soda vermischt.

Die Reinigung des neuen Stoffes machte anfangs Schwierigkeiten. Er wird nämlich stets von etwas Benzilid begleitet, das in den meisten Lösungsmitteln ähnliche Löslichkeit zeigt. Im Tetrachlorkohlenstoff wurde dann das Trennungsmittel gefunden. Benzilid ist darin fast unlöslich, der rote Stoff ziemlich leicht löslich.

Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung der Verbindung ergaben die Formel $C_{28}H_{20}O_2$. Das ist die Formel für ein dimeres Diphenylketen, und da bei der Zersetzung der Benzilsäure tatsächlich Diphenylketen auftritt, so war es von vornherein wahrscheinlich, daß unsere neue Verbindung auch ihrer Struktur nach ein dimeres Diphenylketen darstellt.

Die Konstitutions-Bestimmung wurde nun dadurch sehr erschwert, daß mit den verschiedensten Reagenzien, soweit sie überhaupt einwirken, harzige, anscheinend hochmolekulare Reaktionsprodukte erhalten wurden. Solche Harze entstanden z. B. mit alkohol. Kalilauge, alkohol. Cyankalium-Lösung, Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, alkohol. Brom-Lösung, Zinkstaub und Eisessig, Äthyl-magnesiumbromid, auch mit Phenylhydrazin bei längerer Einwirkung. Es gelang nicht, auch nur ein einziges krystallines Derivat darzustellen.

Aufschluß über die Konstitution brachte bisher nur die Oxydation mit Chromsäure. 1 Mol. dimeres Diphenylketen müßte bei der Oxydation theoretisch 2 Mol. Benzophenon liefern. Erhalten wurden unter den günstigsten Bedingungen 43% d. Th., also etwas weniger als 1 Mol. Benzophenon. Eine nahezu quantitative Ausbeute ist bei der Oxydation eines so komplizierten Moleküls nun schon sehr unwahrscheinlich, um so mehr, als diese Ausbeute nur mit einem großen Überschuß von Chromsäure erhalten wurde. Zieht man in Rechnung, daß durch den Überschuß ein Teil des Benzophenons wieder verbrannt wird, so ergibt sich bereits eine Ausbeute von fast 60% d. Th.⁵⁾ Das bedeutet, daß im Molekül die Gruppierung des Diphenyl-methens $(C_6H_5)_2C <$ zweimal enthalten ist. Damit sind aber von den 28 C-Atomen der Verbindung bereits 26 untergebracht, die H-Atome sind sämtlich darin enthalten, und es bleiben nur noch zwei CO-Gruppen. Um diese einzufügen, gibt es folgende vier Möglichkeiten:



Die Formulierungen III und IV sind an sich schon sehr unwahrscheinlich, zudem vermag III die tiefe Farbe der Verbindung nicht zu erklären. Nach Formel IV müßte der Stoff sehr unbeständig sein, er läßt sich aber in kleinen Mengen selbst bei gewöhnlichem Druck z. T. unzersetzt destillieren. Verbindung I ist bereits bekannt. Es ist das normale Polymerisationsprodukt des Diphenylketens, das von H. Staudinger⁶⁾ dargestellt wurde, ein

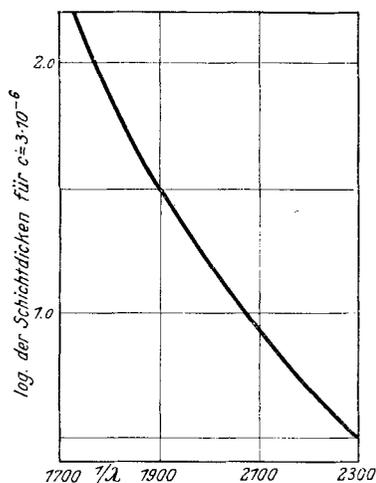
⁵⁾ vergl. Versuchsteil.

⁶⁾ B. 44, 523, 530 [1911]. Dort ist auch ein zweites Polymeres des Diphenylketens vom Schmp. 176° beschrieben, dessen Konstitution unbekannt ist. Über ein drittes Polymeres vom Schmp. 188° s. A. 384, 110 (1911): B, 47, 45 (1914).

2.2.4.4-Tetraphenyl-cyclobutandion-1.3. In seinen Eigenschaften ist es von unserem dimeren Diphenyl-keten gänzlich verschieden. So bleibt für dieses nur noch Formel II als mögliches Strukturbild übrig. Danach wäre unser Stoff ein 3.3.4.4-Tetraphenyl-cyclobutandion-1.2, entstanden durch asymmetrische Aneinanderlagerung von 2 Mol. Diphenyl-keten.

Das neue dimere Diphenyl-keten gibt kein Phenyl-hydraxon, auch liefert es mit *o*-Phenylendiamin kein Chinoxalin. Dieser negative Befund spricht aber eher für als gegen die angenommene Struktur, denn auch das Triphenyl-cyclobutanon (V), das Staudinger⁷⁾ durch Addition von Styrol an Diphenyl-keten erhielt, verhält sich gegen Keton-Reagenzien, mit Ausnahme von Grignard-Verbindungen, passiv.

Nach Formel II ist die Farbigkeit des Stoffes zu erwarten, alle 1.2-Diketone absorbieren im sichtbaren Spektrum. Merkwürdig bleibt nur die außerordentliche Intensität der Farbe. Verbindungen wie Diacetyl, Benzil oder Phenanthrenchinon sind auch in starken Lösungen nur gelb bis orange gefärbt, das Tetraphenyl-cyclobutandion-1.2 ist in viel schwächeren Konzentrationen noch tief braunrot. 10^{-5} molare Lösungen sehen orangefarben aus, 10^{-6} molare sind eben noch gefärbt. Damit erreicht das dimere Diphenyl-keten die Farbintensität von echten Farbstoffen. Die vier Phenylgruppen allein können dies nicht bewirken, zumal, da sie mit den Carbonylgruppen nicht in Konjugation stehen. Wir möchten glauben, daß die Spannung des Cyclobutan-Ringes an der Verstärkung der Farbe beteiligt ist. Das dimere Diphenyl-keten ist der erste bekannte Vertreter von der Klasse der Cyclobutandione-1.2, Analogien fehlen also vorläufig. Bekannt ist aber, daß isocyclische Verbindungen im allgemeinen stärker gefärbt sind, als analoge Verbindungen mit offener Kette, auch wenn durch die Ringschließung keine neuen Chromophore geschaffen werden⁸⁾. Es ist sehr wohl denkbar, daß durch Ringverengerung zu Vierringen eine weitere Verstärkung der Farbe eintritt.



Da die Farbe des dimeren Ketens eine seiner interessantesten Eigenschaften ist, war es wünschenswert, das Absorptionsspektrum kennen zu lernen. Für die Ausführung der optischen Untersuchung bin ich Hrn. Prof. Ley und Hrn. Dr. Volbert zu besonderem Dank verpflichtet. Im Spektrometer mit einem Auer-Brenner als Lichtquelle wurden die Absorptionsgrenzen einer $3 \cdot 10^{-6}$, molaren methyalkoholischen Lösung bei verschiedenen Schichtdicken qualitativ bestimmt. Die Absorptionsgrenzen sind sehr unscharf. Wie die Kurve zeigt, absorbiert das dimere Diphenyl-keten nur im Blau und Violett. Die Absorption scheint weit ins Ultraviolett hineinzu reichen, dort liegt auch das Absorp-

⁷⁾ H. Staudinger und E. Suter, B. **53**, 1092 [1920]; H. Staudinger und A. Rheiner, Helv. chim. Acta **7**, 8 [1924].

⁸⁾ vgl. z. B. H. Stobbe, A. **349**, 350 [1906].

tionsmaximum. Daraus folgt übrigens, daß die intensiv rote Färbung, die man mit Benzilsäure und konz. Schwefelsäure erhält, nicht etwa die Färbung des dimeren Diphenyl-ketens ist, denn jene zeigt zwei Absorptionsbanden⁹⁾.

In einer späteren Arbeit sollen vor allem die Verharzungsprodukte, die mit verschiedenen Reagenzien entstehen, näher untersucht werden, da sie anscheinend eine neue und eigenartige Klasse hochmolekularer Stoffe darstellen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 3.3.4.4-Tetraphenyl-cyclobutandion-1.2.

5 g Benzilsäure wurden mit 0.1 g wasser-freier Soda in der Reibschale gründlich verrieben. Das Gemenge wurde in einem kleinen Rundkolben, auf dem sich ein etwa 20 cm langes und 1 cm weites Steigrohr befand, mit einem großen Teclu-Brenner kurz und energisch erhitzt, bis der Kolbeninhalt heftig auf siedete und braune Dämpfe entwichen. In diesem Augenblick nahm man den Brenner fort und ließ die Reaktion von selbst zu Ende gehen. Der ganze Vorgang darf nur $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 Min. dauern.

Der heiße Kolbeninhalt wurde in eine Reibschale gegossen und dort erkalten gelassen. Dann wurde er mit Benzol gut verrührt und nach Bedeckung mit einem Uhrglas einige Zeit sich selbst überlassen. Es krystallisierte eine tief braunviolette Masse aus, die abgesaugt und mit etwas Benzol gewaschen wurde. Die Masse wurde dann mit 10—15 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht und heiß abgesaugt. Dabei blieben farblose Krystalle zurück, die sich nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt (194°) als Benzilid erwiesen. Das tief gefärbte Filtrat wurde mit 30 ccm Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die gesuchte Verbindung krystallisierte in prachtvollen, schwarzvioletten Prismen aus und wurde zum Schluß aus möglichst wenig siedendem Essigester umgelöst. Durchschnittliche Ausbeute 0.5 g.

Tetraphenyl-cyclobutandion-1.2 bildet schöne Prismen etwa vom Aussehen der Kaliumpermanganat-Krystalle. Bei vorsichtigem Umlösen erhält man derbe Prismen von mehreren Millimetern Durchmesser. Die Verbindung schmilzt scharf bei 168°; sie ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Eisessig und Essigester, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

0.1151 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 0.4921 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1316 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 15.42 mg Sbst.: 48.99 mg CO₂, 7.21 mg H₂O.

C₂₈H₂₀O₂. Ber. C 86.55, H 5.23. Gef. C 86.37, 86.59, 86.41, 86.67, H 5.13, 4.87, 5.06, 5.23.

0.0954, 0.1793, 0.3322 g Sbst.: Schmp.-Depress. in 85.83 g Äthylenbromid (molare Schmp.-Depress. 12.5) 0.040, 0.070, 0.130.

C₂₈H₂₀O₂. Ber. M.-G. 388. Gef. M.-G. 347, 373, 372.

Oxydationsversuche.

1. Oxydation mit Kaliumpermanganat: 1 g Substanz wurde fein gepulvert und mit 10 ccm 50-proz. Kalilauge zum Sieden erhitzt. Nach etwa 5 Min. erschien die Mischung hellrot; sie wurde dann unter dauerndem Sieden allmählich auf 100 ccm verdünnt. Auf diese Weise wurde eine hellrotbraune Lösung erhalten, die mit 5 g Kaliumpermanganat, gelöst in

⁹⁾ H. Klinger und O. Standke, B. 22, 1214 [1889].

200 ccm Wasser, allmählich versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert wurde, bis das Destillat klar überging. Der Inhalt der Vorlage, der zahlreiche Öltröpfchen enthielt, wurde ausgeäthert, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand aus einem kleinen Kölbchen destilliert. Das übergegangene Öl erstarrte sofort beim Impfen mit etwas Benzophenon. Die Krystalle schmolzen bei 48° und gaben mit Benzophenon keine Depression. Ausbeute 0.1 g.

Die Mischung, die bei der Wasserdampf-Destillation im Kolben geblieben war, wurde mit etwas Bisulfit entfärbt, abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und 3-mal mit viel Äther extrahiert. Der Extrakt hinterließ nach dem Abdampfen 0.3 g einer halbkristallinen Masse. Diese wurde mit wenig verd. Natronlauge verrührt, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel fast reine Benzoesäure (Schmp. 118°) aus.

Bei einem zweiten Versuch wurde mit der theoretischen Menge Permanganat, 1.1 g, gelöst in 100 ccm Wasser, oxydiert. Bei der Wasserdampf-Destillation erstarrten die übergegangenen Öltröpfchen sofort beim Impfen mit Benzophenon. Die Krystalle schmolzen bei 46°, die Ausbeute betrug aber nur 0.05 g. Die Ursache für diese geringe Ausbeute wurde darin gefunden, daß bei der Oxydation ein großer Teil der Substanz als alkali-unlösliches Harz ausfällt. Der Kolbenrückstand wurde zur Entfernung des Braunsteins mit Bisulfit und Salzsäure versetzt. Dabei blieben 0.6 g der harzigen Substanz zurück.

2. Oxydation mit Chromsäure: 0.5 g Substanz wurden in einem großen Rundkolben mit 10 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und 1.0 g Chromtrioxyd im Laufe von 5 Min. hinzugegeben. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Wasser versetzt, mit 50-proz. Pottasche-Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Benzophenon erstarrte in der Vorlage von selbst zu schönen Krystallen vom Schmp. 46°. Ausbeute 0.20 g = 43% d. Th. Die theoretisch zu erwartende Menge Benzophenon aus 0.5 g Tetraphenyl-cyclobutandion-1.2 beträgt 0.47 g. Zu dieser Oxydation sind theoretisch 0.33 g Chromtrioxyd nötig. Der angewandte Überschuß von Chromtrioxyd betrug in unserem Versuch also 0.66 g. Oxydierte man 0.47 g Benzophenon mit 0.66 g Chromtrioxyd, so erhielt man nur 0.35 g Benzophenon zurück. Bei der Oxydation des dimeren Ketens unter den oben angewandten Bedingungen waren also höchstens 0.35 g Benzophenon zu erwarten. Darauf berechnet, betrug unsere tatsächliche Ausbeute 57% der Theorie.

Bei der Oxydation, von 0.5 g Sbst. mit 0.4 g Chromtrioxyd, unter sonst gleichen Bedingungen, wurden nur 0.15 g Benzophenon erhalten, bei der Oxydation von 0.39 g Sbst. mit 0.6 g Natriumbichromat 0.13 g Benzophenon, d. s. 36% d. Th.

145. Wolfgang Langenbeck: Über organische Katalysatoren, II.: Verstärkung der katalytischen Wirksamkeit des Isatins durch Kern-Substitution.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 19. März 1928.)

In der I. Mitteilung¹⁾ war berichtet worden, daß bei der Dehydrierung der Amino-säuren durch Sauerstoff oder Methylenblau das Isatin und einige seiner Derivate als Katalysatoren wirksam sind. In der

¹⁾ B. 60, 930 [1927].