

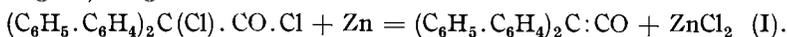
119. Eugen Schilow und Sergei Burmistrow: *Synthese des Di-p-xenyl-ketens*¹⁾.

[Aus d. Chem.-techn. Institut zu Iwanowo, U. d. S. S. R.]

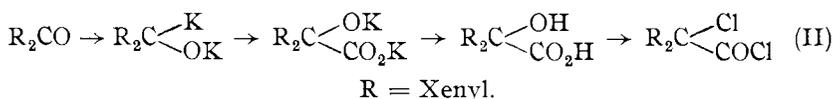
(Eingegangen am 12. Februar 1935.)

In der Gruppe der Ketene sind Verbindungen mit poly-cyclischen und kondensierten Radikalen noch nicht bekannt. Da Radikale dieser Art die Affinität des Kohlenstoffatoms sehr stark beeinflussen²⁾, war es von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Eigenschaften des Systems $R_2C:CO$ unter ihrer Einwirkung verändern.

Als erste Verbindung dieser Art haben wir das Di-*p*-xenyl-keten (Di-*p*-biphenyl-yl-keten) $(p-C_6H_5.C_6H_4)_2C:CO$ nach der Methode von Staudinger³⁾ dargestellt:



Das hierfür benötigte Di-*p*-xenyl-chlor-acetylchlorid wurde auf folgendem Wege erhalten:



Die Abspaltung des Chlors aus dem Di-*p*-xenyl-chlor-acetylchlorid verläuft in Äther-Lösung bei Zimmer-Temperatur sehr leicht. Das entstandene Di-*p*-xenyl-keten kristallisiert aus Benzol in Form gelber, rhombischer Tafeln, Schmp. 197°. In der Kälte ist es in Äther, Ligroin und Äthylacetat fast unlöslich.

Die Lösungen oder Suspensionen des Ketens in Äther reagieren sehr leicht mit Wasser, Alkohol und Anilin, indem Di-*p*-xenyl-essigsäure oder die entsprechenden Derivate entstehen. Zur Identifizierung wurde die bisher unbekannte Di-*p*-xenyl-essigsäure und deren Anilid synthetisiert.

Beim Erwärmen bis auf 250° spaltet Di-*p*-xenyl-keten Kohlenoxyd ab, wobei sich eine dunkle Schmelze bildet, welche eine noch nicht identifizierte, stark fluoreszierende Substanz enthält.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Di-*p*-xenyl-keten eine intensiv grüne Färbung, welche für Di-*p*-xenyl-glykolsäure, aber nicht für Di-*p*-xenyl-essigsäure, charakteristisch ist.

Bemerkenswert ist die Beständigkeit des Di-*p*-xenyl-ketens gegenüber der Oxydation mit freiem Sauerstoff. Staudinger⁴⁾ hat festgestellt, daß die Affinität der Ketene zum Sauerstoff zunimmt, wenn aromatische Radikale in das Keten-Molekül eintreten. So läßt sich Di-phenyl-

¹⁾ Wie Hale, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4458 [1932], nehmen wir die älteren Hoffmannschen Namen: Xenen für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{10}$ und Xenyl für das Radial $C_{12}H_9$, da die z. Zt. üblichen Benennungen Diphenyl bzw. Diphenyl-yl zu Verwechslungen mit Di-phenyl, $(C_6H_5)_2$, Anlaß geben und außerdem in den zusammengesetzten Namen nicht gut klingen (z. B. Di-diphenyl-yl-methan).

²⁾ Schlenk, Weickel u. Herzenstein, A. **372**, I [1910], **394**, 195 [1912]; Tschitschibabin u. Korjagin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 778 [1913].

³⁾ B. **38**, 1735 [1905]; A. **356**, 73 [1907].

⁴⁾ A. **356**, 119 [1907]; Die Ketene 49, 147 [1912].

keten nach Staudinger⁵⁾ fast ebenso leicht oxydieren, wie Triphenylmethyl. Im Gegensatz hierzu reagiert Di-*p*-xenyl-keten mit Sauerstoff nur sehr träge. Selbst bei mehrstdg. Durchleiten von trockenem Sauerstoff durch eine siedende Di-*p*-xenyl-keten-Lösung in Benzol bleibt ein bedeutender Teil des Ketens unverändert.

Die Untersuchung des Di-*p*-xenyl-ketens, wie auch die Synthesen analoger Ketene sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Di-*p*-xenyl-keton.

Das Keton wurde aus Xenen und Phosgen in Gegenwart von AlCl_3 erhalten⁶⁾, im Vakuum destilliert und zweimal aus Xylol umkrystallisiert. Weiße Schuppen, Schmp. 236° (abgekürztes Normalthermometer, wie auch bei allen anderen Schmp.-Angaben).

Di-*p*-xenyl-glykolsäure.

Diese Verbindung wurde nach dem Schlenkschen Verfahren⁷⁾ dargestellt. Anstatt des Na-Pulvers haben wir die viel aktivere flüssige K-Na-Legierung (4:1) angewandt:

2 g K und 0.5 g Na werden in einer Ampulle in Stickstoff-Atmosphäre unter Xylol geschmolzen. Nach dem Erkalten wird das Xylol abgegossen, und 5 g Di-*p*-xenyl-keton und 180 ccm Äther werden eingetragen. Die zugeschmolzene Ampulle wird mehrere Tage lang geschüttelt, wobei die Mischung eine indigoblaue Farbe annimmt. Nach Sättigung mit CO_2 wird die Reaktionsmasse in Alkohol aufgenommen und mit wenig Wasser versetzt, um Alkalicarbonate, die eine aussalzende Wirkung auf Di-xenylglykolate ausüben, zu entfernen. Das Lösungsmittel wird dann mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute 4—4.5 g (70—79% d. Th.).

Aus Xylol umkrystallisiert, bildet die Di-*p*-xenyl-glykolsäure dünne Nadeln, Schmp. 182.4—184°. Sehr leicht löslich in Aceton. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelgrüne Färbung.

Di-*p*-xenyl-chlor-acetylchlorid.

3 g Di-*p*-xenyl-glykolsäure, 50 ccm CCl_4 und 4.3 g PCl_5 werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und $1\frac{1}{2}$ Stde. weiter gekocht. Die Lösung wird anfangs auf dem Wasserbade, dann auf dem Ölbade bei 130° unter vermindertem Druck destilliert und der Rest in Form einer dicken, bald erstarrenden Flüssigkeit aus Ligroin unter Zusatz von gereinigter Blutkohle oder Silicagel umkrystallisiert. Dabei werden Di-*p*-xenyl-keton und Di-*p*-xenyl-dichlor-methan entfernt, welche infolge der geringen Aufspaltung der Di-xenyl-glykolsäure zu Di-xenyl-keton entstehen.

Glänzende Prismen. Schmp. 109.5°. Leicht löslich in Benzol und Äther, wenig in Ligroin (etwa 2 g in 100 g bei 20°).

0.01933 g Sbst. (mit alkohol. Lauge verseift): 2.026 ccm $n_{D_{20}}^{\text{AgNO}_3}$, 0.193 ccm $n_{D_{20}}^{\text{KCNS-Lösg.}}$ (hahnlose pneumatische Büretten⁸⁾).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{OCl}_2$. Ber. Cl 17.00. Gef. Cl 16.82.

⁵⁾ Diese Behauptung Staudingers (vergl. Die Ketene, S. 49 [1912]) scheint uns in Hinblick auf die Ergebnisse seiner Arbeit (A. **356**, 119 [1907]) etwas zu weit zu gehen.

⁶⁾ Adam, Ann. Chim. [6] **15**, 258 [1888]; Straus u. Dützman, Journ. prakt. Chem. [2] **103**, 43 [1922].

⁷⁾ Schlenk, Appenrodt, Michael u. Thal, B. **47**, 488 [1914]; vergl. Gomberg u. van Natta, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2238 [1929].

⁸⁾ Schilow, Mikrochemie **7**, 163 [1929].

Di-*p*-xenyl-chlor-acetanilid

wurde durch Vermischen von theoretischen Mengen Di-*p*-xenyl-chlor-acetylchlorid und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol krystallisiert das Anilid in Form dünner, irisierender Nadeln. Schmp. 174° (unt. Bräunung). In Benzol leicht löslich, in Ligroin fast unlöslich.

0.01888 g Sbst.: 1.989 ccm n_{20} -AgNO₃-Lösg., 1.213 ccm n_{20} -KCNS-Lösg.
C₃₂H₂₄ONCl. Ber. Cl 7.49. Gef. Cl 7.28.

Di-*p*-xenyl-keten.

Eine 10—15-proz. ätherische Lösung von Di-*p*-xenyl-chlor-acetylchlorid wird in CO₂-Atmosphäre in einer zugeschmolzenen Ampulle mit schwach amalgamierten Zinkspänen geschüttelt. Aus der anfangs dunkelorange gefärbten, übersättigten Lösung fällt das Di-*p*-xenyl-keten in Form eines gelben Niederschlages aus. Aus Benzol umgelöst. Schmp. 197° (unt. geringer Zers.). Ausbeute über 60% d. Th.

0.1472 g Sbst.: 0.4889 g CO₂, 0.0699 g H₂O.
C₂₆H₁₈O. Ber. C 90.14, H 5.24. Gef. C 90.58, H 5.31.

Die Eigenschaften des Di-*p*-xenyl-ketens sind oben beschrieben.

Di-*p*-xenyl-essigsäure.

Di-*p*-xenyl-glykolsäure wurde in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor unter Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert. Nach dem Erkalten der abfiltrierten Lösung krystallisiert reine Di-*p*-xenyl-essigsäure aus. Schmp. 208°. Ausbeute etwa 80% d. Th. Identisch mit der Säure, die sich bei Behandlung des Di-*p*-xenyl-ketens mit Wasser bildet.

0.1755 g Sbst.: 0.5509 g CO₂, 0.0880 g H₂O.
C₂₈H₂₀O₂. Ber. C 85.68, H 5.54. Gef. C 85.61, H 5.61.

Mit konz. Schwefelsäure in Benzol gibt Di-*p*-xenyl-essigsäure eine blaßgrüne Färbung, welche beim Erwärmen fuchsinrot wird.

Di-*p*-xenyl-acetylchlorid

wurde aus der Säure durch Einwirkung von Thionylchlorid erhalten. Nach Abdestillieren des SOCl₂-Überschusses wird der Rückstand aus Ligroin oder Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 110°. In Benzol und Äther leicht, in Ligroin wenig löslich (1.5 g in 100 g Ligroin bei 21°).

0.01991 g Sbst.: 1.989 ccm n_{20} -AgNO₃-Lösg., 0.954 ccm n_{20} -KCNS-Lösg.
C₂₈H₁₉OCl. Ber. Cl 9.27. Gef. Cl 9.21.

Di-*p*-xenyl-acetanilid

wurde bei Einwirkung von Anilin auf Di-*p*-xenyl-acetylchlorid in Benzol-Lösung erhalten. Dünne Nadeln aus Chloroform oder Aceton. Schmp. 278°. Die Mischprobe mit dem Anilid aus Di-*p*-xenyl-keten zeigte keine Depression.