

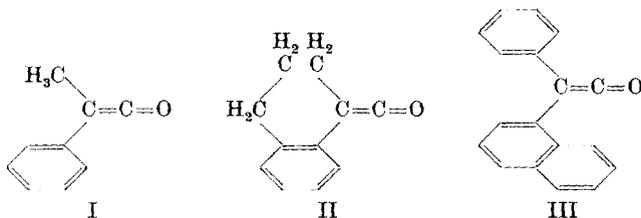
Zur Kenntnis einiger arylierter Ketoketene

Von HORST PRACEJUS und GÜNTER WALLURA¹⁾

Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung von Phenyl-methyl-, Phenyl- α , α , α -trimethylen- und Phenyl- α -naphthyl-keten, über deren Eigenschaften sowie über ein Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Ketenen berichtet.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über asymmetrische Synthesen²⁾ interessierten uns einige unsymmetrisch disubstituierte Ketene mit einem oder 2 Arylresten. Die einfachste Verbindung dieser Art, das Phenyl-methyl-keten (I), hatten bereits STAUDINGER und RUŽIČKA³⁾ in der Hand, die I durch Enthalogenieierung von α -Phenyl- α -chlorpropionylchlorid darstellten (vgl. auch²⁾!). Wir fanden in der Dehydrochlorierung von α -Phenylpropionylchlorid einen zweiten, bequem gangbaren Weg zur Synthese von I.



In analoger Weise ließ sich aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthoyl(1)-chlorid das bisher unbekannte Phenyl- α , α , α -trimethylenketen oder 1-Formylden-tetralin (II) mit Ausbeuten bis zu 74% d. Th. gewinnen.

Bei der Darstellung des ebenfalls noch unbekanntes Phenyl- α -naphthyl-ketens (III) gingen wir von Phenyl- α -naphthyl-chloracetylchlorid aus, dessen Bereitung von MCKENZIE und TATTERSALL⁴⁾ beschrieben worden ist. Die Einwirkung von Zn auf dieses Chlorsäurechlorid lieferte das gewünschte Keten in kristalliner Form.

¹⁾ Vgl. G. WALLURA, Diplomarbeit Halle/S. 1959.

²⁾ H. PRACEJUS, Liebigs Ann. Chem. **634**, 9, 23 (1960).

³⁾ H. STAUDINGER u. L. RUŽIČKA, Liebigs Ann. Chem. **380**, 278 (1911).

⁴⁾ A. MCKENZIE u. H. J. TATTERSALL, J. chem. Soc. [London] **127**, 2522 (1925).

Die Lösungen von I, II und III in Benzol oder CCl_4 lassen sich in der Farbe nicht voneinander unterscheiden. Die IR-Spektren der 3 Ketene in CCl_4 werden von einer außergewöhnlich intensiven, scharfen und lagekonstanten $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei $2103/\text{cm}$ beherrscht, die stets von einem kleinen Satelliten bei etwa $2050/\text{cm}$ begleitet wird. Von diesen Banden abgesehen sind die Spektren von I, II und III zwischen 1650 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} praktisch leer.

In der chemischen Reaktivität stehen sich I und II recht nahe, doch neigt II weniger zur Dimerisation als I. An III beobachteten wir eine abnorme Stabilität gegenüber Luftsauerstoff (vgl. ⁵⁾), die wir teils auf den kristallinen Aggregatzustand, teils aber auch auf die sterische Behinderung der Doppelbindung durch den Naphthylrest zurückführen.

Zur quantitativen Bestimmung der vorstehenden 3 Ketene läßt sich die rasch und vollständig ablaufende Reaktion mit sekundären Aminen (z. B. Piperidin) in verschiedenen methodischen Variationen ausnutzen (vgl. Versuchsteil!). Titrimetrische Methoden dieser Art dürften sich allgemein zur Bestimmung von Ketenen eignen.

Beschreibung der Versuche

Sofern nichts anderes angegeben, wurden alle Operationen mit Ketenen unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß (N_2 -Atmosphäre) durchgeführt.

Phenyl-methyl-keten (I): 28,9 g (0,171 Mol) d,l- α -Phenyl-propionylchlorid (Kp._5 $79\text{--}80^\circ$) wurden in 100 ml absolutem Äther gelöst und unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 15 Minuten 120 ml einer etwa 2,5 n Lösung von reinem Trimethylamin⁶⁾ in absolutem Äther zugetropft. Die Mischung ließ man über Nacht bei 0° stehen und filtrierte sie durch ein Faltenfilter, welches gründlich mit Äther ausgewaschen wurde. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats ergab 14,4 g (62% d. Th.) I, Kp._{14} 76° , F. etwa -7° , welches halogenfrei war und sich in seinen Eigenschaften nicht von dem nach²⁾ dargestellten Präparat unterschied.

Phenyl- α ,o-trimethylen-keten (II)⁷⁾: 25 g (0,125 Mol) frisch destilliertes 1,2,3,4-Tetrahydronaphthoyl-(1)-chlorid (aus der Säure in $\sim 80\%$ Ausbeute mit SOCl_2 gewonnen, Kp._1 $80\text{--}81^\circ$) wurde wie vorstehend beschrieben mit 0,25--0,3 Mol Triäthyl- oder Trimethylamin in Äther umgesetzt und analog aufgearbeitet. Man erhielt das reine Keten als orangegelbes, völlig halogenfreies Öl vom Kp._2 $71,7\text{--}72,2^\circ$ bzw. Kp. $52\text{--}53^\circ/10^{-3}$ Torr. Bei einer größeren Zahl von Ansätzen schwankten die Ausbeuten zwischen 61% und 73,5% d. ber. Menge.

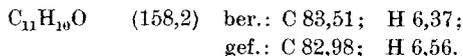
In Ampullen eingeschmolzen erstarrte das Keten II beim Abkühlen auf -70° fast stets glasig und nur in Ausnahmefällen kristallin. Das kristallisierte Material schmolz bei etwa -25 bis -22° (korr.). II ist ähnlich autoxydabel wie I. Gehaltsbestimmungen an frisch

⁵⁾ H. STAUDINGER, Die Ketene, Verlag F. Enke, Stuttgart 1912, S. 49.

⁶⁾ Selbstverständlich eignen sich statt des Trimethylamins auch höhere tert. Amine, doch verdient Trimethylamin den Vorzug, wenn man ein absolut aminfreies Präparat zu erhalten wünscht.

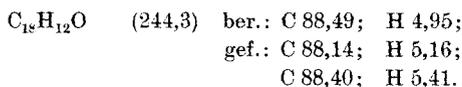
⁷⁾ Vgl. auch H. MÄTJE, Diplomarbeit, Halle/S. 1960 und A. TILLE, Diplomarbeit, Halle/S. 1961.

hergestellten und 3 Monate bei -70° in Ampullen unter N_2 aufbewahrten Präparaten ergaben innerhalb der Fehlergrenzen die ber. Werte. Eine 7 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrte Probe enthielt der Titration nach noch 99% Keten in monomerer Form.



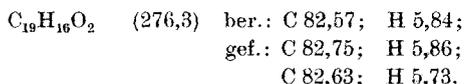
Der geringfügige Fehler im C-Wert rührt wahrscheinlich von einer leichten Autoxydation während der Probeentnahme her.

Phenyl- α -naphthyl-keten (III): 24,0 g (76 mMol) Phenyl- α -naphthyl-chloracetylchlorid (F. $154-155^{\circ}$), 5 g Zn-Wolle, 3 g verkupferter Zn-Staub, etwa 0,5 g Cu-Bronze und 150 ml absoluter Äther wurden 2 Stunden zum Sieden erhitzt, sodann mit 700 ml gereinigtem Petroläther (Kp. $30-40^{\circ}$) versetzt und die gelbe Lösung vom ausgefällten $ZnCl_2$ abdekantiert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit 500 ml warmen Petroläthers extrahiert und der Extrakt nach Filtration auf etwa 30 ml eingengt. Bei 0° kristallisierten daraus 15,7 g (84,5% d. Th.) an rotbraunen Nadeln, die sich zu einem ockerfarbenen Pulver zerdrücken ließen; Schmp. $78-81^{\circ}$ (N_2 -gefüllte, abgeschmolzene Kapillare). Da dieses Produkt noch eine Spur Cl enthielt, wurde es in siedendem Äther gelöst und durch Einengen auf etwa 30 ml und Abkühlen auf 0° umkristallisiert. Es resultierten nach dem Waschen mit wenig Äther und Trocknen im Hochvakuum 12,6 g (68% d. Th.) eines analog gefärbten, Cl-freien Materials, Schmp. $81,5-83^{\circ}$, dessen Ketengehalt titrimetrisch zu 95–96% bestimmt wurde. Hochvakuumsublimation einer Probe bei $70-100^{\circ}$ lieferte ein rein orange-gelb gefärbtes Präparat, vom Schmp. $83-84^{\circ}$, das zu 99 \pm 1% rein war.

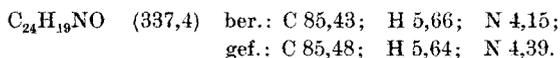


Über eine Probe (2,88 g) des nicht sublimierten Ketens wurde 8 Stunden lang bei Raumtemperatur trockene, CO_2 -freie Luft geleitet. Gewicht, Aussehen, Schmp. und Ketengehalt der Probe waren nach dieser Prozedur praktisch unverändert, CO_2 ließ sich in der Abluft nur in Spuren nachweisen. Die Lösung von sublimiertem III in absolutem Benzol war nach eintägigem Stehen unter trockener Luft noch stark gelb gefärbt und enthielt noch beträchtliche Mengen an III neben Umwandlungsprodukten, die nicht näher untersucht wurden. Aus dem Keten III wurden die nachstehenden Derivate der Phenyl- α -naphthyl-essigsäure gewonnen:

Methylester: Beim Eintragen von reinem III in überschüssiges CH_3OH entfärbte sich die Lösung in wenigen Sekunden. In der Kälte kristallisierte der reine Ester in langen Nadeln aus, Schmp. $83,5-84^{\circ}$ (korr.). Umkristallisieren aus wenig CH_3OH und Hochvakuumsublimation änderten den Schmp. nicht.



Anilid: Aus III und Anilin in Äther bildet sich rasch das Anilid, welches aus der Lösung auskristallisiert. Es kann aus Toluol umkristallisiert werden, Schmp. $233-234^{\circ}$ (korr.).



Piperidid: Das aus III und Piperidin gewonnene Material schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei 128,5–130°.

$C_{23}H_{23}NO$ (329,4) ber.: N 4,25; gef.: N 4,35.

Ketentitrationen: 0,8–2,2 mMol Keten (bei I und II in Mikroampullen eingeschmolzen) werden mit 5,00 ml einer eingestellten 0,5 n Lösung von reinstem Piperidin in absolutem Dioxan umgesetzt, wobei nach Belieben mit Dioxan verdünnt werden kann. Da Piperidin mit Ketenen weit rascher als Luftsauerstoff reagiert, kann bei geschicktem Arbeiten auf eine Schutzgasatmosphäre verzichtet werden, doch ist es sicherer, die Umsetzungen unter N_2 vorzunehmen. Nach der Umsetzung verdünnt man mit Wasser und titriert das überschüssige Piperidin ohne Rücksicht auf ausflockendes Piperidid mit n/10 HCl gegen TASHIRO-Indikator zurück. Der Piperidinverbrauch ist der eingesetzten Ketemenge äquivalent. Enthält das Keten stark gefärbte Verunreinigungen, so versetzt man die Reaktionslösung mit Wasser und einem kleinen Überschuß an n/10 HCl, extrahiert die Neutralstoffe mit Benzol, wäscht dieses noch zweimal mit wenig Wasser und titriert in den vereinigten wäßrigen Lösungen den HCl-Überschuß mit n/10 NaOH zurück.

Gefärbte Ketoketene wie I lassen sich in indifferentem Medium (Dioxan, Toluol usw.) unter N_2 auch direkt mit eingestellter 0,2–0,5 n-Piperidinlösung titrieren, sofern sie frei von farbigen Verunreinigungen sind. Der Äquivalenzpunkt (Umschlag gelb → farblos) läßt sich im Tageslicht mit genügender Genauigkeit erkennen, wenn die Piperidid-Konzentration am Ende der Titration nicht wesentlich geringer als 0,05 m ist. Die Fehlergrenze bei den vorstehend beschriebenen Titrationsverfahren beträgt etwa $\pm 1\%$.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK danken wir für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit.

Halle/Saale, Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität und Außenstelle des Institutes für organische Katalyseforschung (Rostock).

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1962.