

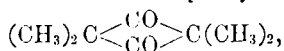
196. E. Wedekind und Moriz Miller: Über Keteniumverbindungen.

(Studien über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden; 4. Mitteilung¹⁾.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. März 1909.)

Vor ca. 3 Jahren haben Wedekind und Weißwange aus Isobutyrylchlorid mittels der Tertiärbasen-Reaktion ein Tetramethylen-derivat, das feste Diketo-tetramethyl-cyclobutan,



gewonnen, wobei als Zwischenprodukt das Staudingersche Dimethylketen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$ anzunehmen ist.

Die Ausbeute an dem festen Diketon wird, wie schon seinerzeit angegeben²⁾ durch das gleichzeitige Auftreten von öligen Nebenprodukten beeinträchtigt; abgesehen von etwas Isobuttersäure bezw. Isobuttersäureanhydrid fand sich darin eine eigenartig riechende Flüssigkeit, die oberhalb 185° überging, aus Mangel an Material aber weder gereinigt noch untersucht werden konnte. Gelegentlich einer Neudarstellung des Diketons der Cyclobutanreihe aus Isobutyrylchlorid und Triäthylamin kamen uns nun etwas größere Mengen der öligen Nebenprodukte in die Hände, und es gelang uns zunächst durch fraktionierte Destillation daraus eine bei $192\text{--}193^\circ$ siedende Flüssigkeit zu isolieren. (Das von Staudinger und Klever bei der Einwirkung von Zink auf α -Bromisobutyrylbromid erhaltene isomere flüssige Diketon³⁾ vom Sdp. $169\text{--}171^\circ$ konnte hier nicht beobachtet werden). Der ölige Körper erwies sich auffallenderweise als stickstoffhaltig; seine Zusammensetzung entsprach der empirischen Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON} = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO} + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Es liegt also eine Verbindung aus 1 Mol. Dimethylketen und 1 Mol. Triäthylamin vor, während die von Staudinger beschriebenen »Ketenbasen«⁴⁾ die Zusammensetzung 2 Mol. Keten + 1 Mol. Tertiärbase haben. Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Tertiärbasen auf halogenierte Säurehaloide begegneten wir dann einer weiteren Verbindung der Zusammensetzung 1 Keten + 1 Tertiärbase; die heftige Reaktion zwischen Phenylchloracetylchlorid und Triäthylamin läßt sich nämlich durch

¹⁾ Frühere Mitteilungen, siehe E. Wedekind, Ann. d. Chem. **323**, ff.; Wedekind und Weißwange, diese Berichte **39**, 1631 ff. [1906]; Wedekind und Haussermann, diese Berichte **41**, 2297 [1908].

²⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 1639 Fußnote 2 [1906].

³⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 1149 [1907].

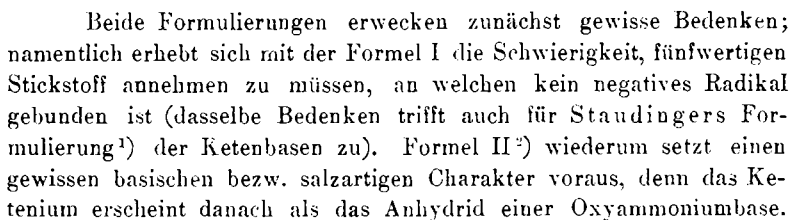
⁴⁾ Vergl. u. a. diese Berichte **39**, 971 [1906]; **40**, 1150 [1907].

geeignete Maßnahmen so mäßigen, daß man nach Abscheidung der erwarteten Menge salzsauren Triäthylamins eine wenig gefärbte Lösung erhält, welche weitere Basenmengen verschluckt, ohne daß ein Salzniederschlag entsteht. Die Reindarstellung des Reaktionsproduktes bereitete in diesem Falle einige Schwierigkeiten (siehe experimenteller Teil); die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{14}H_{20}ONCl$, d. h. der neue Körper erscheint als die Triäthylamin-Verbindung eines gechlorten Ketens, des bisher unbekannten Phenyl-chlor-ketens $C_6H_5.CCl:CO$.

Die beiden stickstoffhaltigen Ketenverbindungen unterscheiden sich nicht nur durch die stöchiometrische Zusammensetzung von Staudingers Ketenbasen, sondern auch durch die Natur der beteiligten Tertiärbasen. Während sich erstere nämlich nur aus cyclischen Basen, wie Pyridin, Kollidin, Chinolin, Chinaldin, Acridin usw. bilden, handelt es sich bei uns um Produkte aus einer fetten Tertiärbase, welche nach Staudingers Erfahrungen an sich auf freie Ketene nicht einwirkt. Es scheinen also die Ketene »in statu nascendi« — bei der Entziehung von Chlorwasserstoff aus Säurehaloiden mittels einer Tertiärbase — noch reaktionsfähiger zu sein, als sie an sich schon sind. Besonders bemerkenswert ist, daß die von uns dargestellten Keteniumverbindungen¹⁾ — so bezeichnen wir vorläufig die von uns aufgefundene Körperklasse zur Unterscheidung von Staudingers Ketenbasen — durch eine hervorragende Beständigkeit ausgezeichnet sind, ganz abgesehen davon, daß sie natürlich die Reaktionsfähigkeit der Ketene nicht mehr zeigen; in dieser Beziehung übertreffen sie die Ketenbasen, von denen einige, wie z. B. das Dimethylketen-Pyridin schon von kalten Mineralsäuren angegriffen werden und in der Siedehitze in Base und die zugrunde liegende Säure — in diesem Falle Isobuttersäure — zerfallen. Die beiden von uns bisher isolierten Keteniumverbindungen werden hingegen weder durch kochende verdünnte Säuren noch auch durch Alkalien zerlegt; selbst stundenlanges Erhitzen mit Wasser unter Druck bis auf 160° ruft keine merkliche Veränderung hervor, wobei dem etwaigen Auftreten stickstoffhaltiger Säuren, die den primären hydrolytischen Spaltungsprodukten aus Ketenbasen analog sein konnten, besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Eine glatte Spaltung der Keteniumverbindungen erfolgt erst beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck auf ca. 130° ; hierbei wurde das Triäthylamin als salzsaures Salz isoliert, während die Ketenbestandteile in dem einen Falle als Isobuttersäure, in dem anderen Falle als Mandelsäure auftraten; bei der Hydrolyse der Ver-

¹⁾ Irgend ein Ammonium-Charakter soll durch diese Benennung nicht angedeutet werden; die Keteniumverbindungen zeigen durchaus keine Salz- oder Basen-Eigenschaften.

Einer solchen relativen Beständigkeit sollte auch eine Konstitutionsformel für die Keteniumverbindungen Rechnung tragen. Die Untersuchung ist indessen noch nicht weit genug gediehen, daß wir uns definitiv für eine Formel entscheiden könnten. Wir begnügen uns daher vorläufig damit, auf diejenigen beiden Konstitutionsformeln hinzuweisen, welche nach unserer Meinung zunächst in Betracht kommen dürften. Ein Keten $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \text{--} \text{C} \text{--} \text{O}$ enthält zwei Doppelbindungen, welche an sich beide für Additionsvorgänge in Betracht kommen können, obwohl die eigentliche Reaktionsfähigkeit der Ketene auf der Kohlenstoffdoppelbindung beruht. Unter der Annahme, daß die supplementären Valenzen des Stickstoffs eine der beiden Doppelbindungen lösen, gelangt man zu den folgenden beiden Formelbildern:


$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$$

2) Diese Formel hatte ich gelegentlich eines Vortrages über das hier behandelte Thema in der »Tübinger Chemischen Gesellschaft« (Sitzung vom 26. Februar 1909) nicht erörtert, da sie mir als die weniger wahrscheinliche erschien. In der Diskussion trat jedoch W. Wislicenus für sie ein, in dem er an eigene Versuche über die Einwirkung von Aminen auf Oxalessigester anknüpfte, die unter Annahme eines ähnlichen Reaktionsmechanismus gedeutet werden können. Wedekind.

Wedekind.

Verschiedene naheliegende Versuche, die vielleicht eine Entscheidung gestatten, sind im Gange bzw. in Aussicht genommen; hierüber hoffen wir in einer späteren Mitteilung berichten zu können.

Die beiden, in dieser Mitteilung beschriebenen Keteniumverbindungen werden einstweilen als Dimethyl-keten-triäthylum bzw. Phenyl-chlor-keten-triäthylum bezeichnet.

Experimentelles.

Dimethyl-keten-triäthylum, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Die Umsetzung von Isobutyrylchlorid und Triäthylamin geschah im wesentlichen nach der früher für die Darstellung von Diketo-tetramethyl-cyclobutan ausgearbeiteten Vorschrift¹⁾, nur mit dem Unterschiede, daß nach Beendigung der Hauptreaktion noch etwas überschüssiges Triäthylamin hinzugefügt wurde. Nachdem das feste Diketon zur Abscheidung gebracht war, wurden die in dem Petroläther-Filtrat enthaltenen öligen Produkte (ca. 25 g aus 100 g Isobutyrylchlorid) in einem Kolben mit Hempelschem Aufsatz einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Bis 160° gingen nur wenige Tropfen über (Isobuttersäure, Sdp. 153°, war also nur in ganz geringen Mengen vorhanden); ebenso klein war die Fraktion II (160—175°), in welcher das von Standinger beschriebene isomere flüssige Diketon (Sdp. 169—171°) nicht nachgewiesen werden konnte. Die Fraktion III (175—182°) roch stechend und enthielt Isobuttersäureanhydrid (Sdp. 179°). Der Hauptanteil (ca. 17 g) sott bei 189—196°; der noch verbleibende Rest konnte nur unter stark vermindertem Druck ohne Zersetzung destilliert werden und bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten. Die Hauptfraktion ging bei abermaliger Rektifikation konstant bei 192—193° über und stellte ein schwach gelblich gefärbtes Öl dar, das beim Stehen am Licht bald farblos wurde. Der Geruch des neuen Körpers ist sehr eigentümlich und anhaftend; er erinnert etwas an Menthol bzw. an das feste Diketo-tetramethyl-cyclobutan.

0.2467 g Sbst.: 0.633 g CO_2 , 0.260 g H_2O . — 0.1687 g Sbst.: 0.4280 g CO_2 , 0.1809 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 733 mm). — 0.2846 g Sbst.: 21.8 ccm N (15°, 737 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ber. C 70.1, H 12.2, N 8.1.
Gef. » 69.8, 70.39, » 11.7, 11.8, » 8.68, 8.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode ausgeführt:

¹⁾ Diese Berichte 39, 1638 [1906].

0.4458 g Sbst. bzw. 0.7358 g Sbst. in 13 g thiophenfreiem Benzol ergaben Gefrierpunktsdepressionen von 1.02° bzw. 1.655°.

$C_{10}H_{21}ON$. Ber. M 171. Gef. M 162, 167.

Durch Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien wird das Öl anscheinend nicht verändert; wenigstens läßt sich eine Abspaltung von Triäthylamin nicht beobachten. Dagegen kann man mit Salzsäure unter Druck eine glatte Spaltung bewirken, wie z. B. folgender Versuch zeigt:

1.9496 g Sbst. wurden mit dem 5-fachen Volumen rauchender Salzsäure 3 Stunden lang im Schießrohr auf 120—130°¹⁾ erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in einem geräumigen Kolben unter guter Kühlung alkalisch gemacht, worauf das in Freiheit gesetzte Amin abdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Der durch Verdampfen der salzsäuren Lösung erhaltene Rückstand wurde bei 120—125° getrocknet und gewogen: das bei 253° schmelzende salzsaure Triäthylamin wog 1.45 g, während theoretisch 1.567 g zu erwarten gewesen wären, das sind 93% der Theorie.

Der Destillationsrückstand wurde angesäuert und ausgeäthert; das getrocknete und verdampfte Extrakt lieferte eine stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 153—155° (Siedepunkt der reinen Isobuttersäure 155°) destillierte. Erhalten wurden 0.95 g Isobuttersäure, während 1.05 g zu erwarten waren, das sind 95% der Theorie.

Beim Erhitzen mit Wasser bis auf 120° wird das Ketenium nicht verändert.

Das spezifische Gewicht des Dimethylketen-triäthyliums bei 18° beträgt 0.892, der Brechungsexponent n_D 1.440, woraus sich die Molekular-Refraktion 50.6 berechnet.

Phenyl-chlor-keten-triäthylium, $C_6H_5.CCl.CO, N(C_2H_5)_3$.

In einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben (1 l), aus dem die Luft durch einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom verdrängt ist, befinden sich 59.3 g frisch destilliertes Triäthylamin, verdünnt mit gut getrocknetem, niedrig siedendem Ligroin; hierzu läßt man unter kräftigem Umschütteln langsam 111 g Phenylchloracetylchlorid²⁾ — gelöst in ca. 150 g Ligroin — tropfen. Da bei der Reaktion, die ziemlich heftig ist, viel Wärme frei wird, so muß das Gefäß mit Eis gekühlt werden. Der Kolbeninhalt stellt eine dicke, gelbliche Masse dar, die abgenutscht, mit etwas Äther gewaschen und im Soxhlet-Apparat mit Äther bis zum farblosen Abfließen des Extraktionsmittels ausgezogen wird. Das hinterbleibende rohe Triäthylaminhydrochlorid wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther einnal ausgeschüttelt, auf dem Wasserbade zur Trockne ver-

¹⁾ Bei höherer Temperatur verkohlt ein kleiner Teil.

²⁾ Vergl. Ann. d. Chem. **279**, 122.

dampft und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erhalten wurden 79.5 g salzsaures Triäthylamin, während 80.7 g zu erwarten waren, das sind 98.2% der Theorie.

Die gelblich gefärbten Äther-Ligroin-Filtrate und Extrakte gaben auf weiteren Zusatz von Triäthylamin keinen Niederschlag mehr; trotzdem verschwand der Amingeruch beim Umschütteln immer wieder, und schließlich schied sich am Boden des Gefäßes ein gelbliches Öl aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine dicke, gelblich-braune Masse, die zunächst nicht fest werden wollte, sich auch im Vakuum der Wasserstrahl-Luftpumpe nicht destillieren ließ. Dagegen konnte das Reaktionsprodukt im Hochvakuum (0.1 mm)¹⁾ unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Sicherheitsflasche bei 138—142° als hellgelbe, dicke Flüssigkeit überdestilliert werden²⁾; dieselbe hatte einen angenehmen, nicht stechenden Geruch und erstarrte beim Eintauchen in flüssige Luft zu einer kolophoniumartigen, spröden Masse, welche bei Zimmertemperatur zwar wieder dickflüssig wurde, sich nach einigen Tagen aber zum größeren Teil in fast farblose Kryställchen verwandelte, welche sich beim Reiben der Gefäßwand so stark vermehrten, daß die ganze Masse fest wurde. Von noch anhaftendem Öl auf Tontellern befreit, wurde das Produkt kurze Zeit in methylalkoholischer Lösung mit wenig Tierkohle erwärmt und nach dem Filtrieren und Abkühlen vorsichtig mit wenig kaltem Wasser gefällt. Man erhält so ein farbloses Krystallpulver, welches nach gründlichem Trocknen im Vakuumexsiccator den Schmp. 51° zeigt und sowohl Stickstoff als auch Chlor enthält.

0.1909 g Sbst.: 0.4609 g CO₂, 0.1405 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 734 mm). — 0.1806 g Sbst.: 0.1025 g AgCl. — 0.1466 g Sbst.: 0.0799 g AgCl.

C₁₄H₂₀ONCl. Ber. C 66.27, H 7.89, N 5.52, Cl 14.0.

Gef. » 65.89, » 8.17, » 5.78, » 13.6, 13.89.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode ausgeführt:

0.1068 g Sbst. bzw. 0.1498 g Sbst. in 13 g thiophenfreiem Benzol ergaben Gefrierpunktsdepressionen von 0.17° bzw. 0.41°.

C₁₄H₂₀ONCl. Ber. M 203. Gef. M 237, 236.

Das Phenyl-chlor-keten-triäthylum ist in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich; es ist ein relativ beständiger Körper: das Chlor sitzt ziemlich fest, da auch mit siedendem Wasser

¹⁾ Benutzt wurde die v. Redensche schwingende Quecksilber-Luftpumpe mit Spiralvakuummeter.

²⁾ Bei einer weiteren Operation siedete das Produkt unter 0.25 mm Druck bei 150—155°.

keine Veränderung eintritt und erst beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Abscheidung von Chlorkalium erfolgt. Eine Abspaltung des stickstoffhaltigen Restes ist unter diesen Bedingungen nicht konstatierbar; dieselbe erfolgt vielmehr, wie bei dem Dimethyl-keten-triäthylum, erst beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck.

Ein quantitativ durchgeführter Versuch verlief folgendermaßen:

0.488 g Sbst. wurden mit 15 g rauchender Salzsäure 3 Stunden lang auf 120–130° im Schießrohr erhitzt; die erkaltete Flüssigkeit wurde vorsichtig alkalisch gemacht und destilliert. Wir erhielten 0.219 g salzsaures Triäthylamin, d. s. 95% der Theorie.

Der angesäuerte und mit Äther extrahierte Destillationsrückstand lieferte nach der üblichen Aufarbeitung eine zähe Masse, die beim Kratzen mit dem Glasstabe fest wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt der Mandelsäure (118°) zeigte.

Gegen Erhitzen mit Wasser unter Druck ist das Phenyl-chlor-keten-triäthylum beständig.

0.5 g Ketenium wurden mit 25 g Wasser zuerst 4 Stunden auf 120°, dann 2 Stunden auf 150–160° im Schießrohr erhitzt. Der erkaltete Rohrinhalt war mit Öltropfen durchsetzt und roch nicht nach Triäthylamin; der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand krystallisierte aus verdünntem Alkohol und zeigte dann den Schmp. (51°) des unveränderten Ausgangsmaterials.

Tübingen, im März 1909.

197. F. Kehrmann und W. Poplawski:

Über das Verhalten des Oxy-*p*-phenylendiamins und seiner unsymmetrischen Dialkyl-Derivate bei der Oxydation mit Luft in essigsaurer Lösung.

(Eingegangen am 16. März 1909.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns beobachtet, daß durch Behandlung einer mit Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösung von Oxy-*p*-phenylendiamin-Chlorhydrat mit Luft ein violetter, stark fluoreszierender Farbstoff entsteht, allerdings in minimaler Ausbeute, da gleichzeitig in überwiegender Menge andere Nebenprodukte gebildet werden. Immerhin ist es gelungen, eine kleine Quantität des Farbstoffs zu isolieren und rein darzustellen, und der direkte Vergleich hat ergeben, daß hier nichts anderes vorliegt, als der dem Thionin analoge Oxazin-Farbstoff, welcher früher von Kehrmann und Saager¹⁾ durch Nitrieren und Reduzieren von Acetyl-phenazoxin erhalten worden

¹⁾ Diese Berichte **36**, 477 [1903].