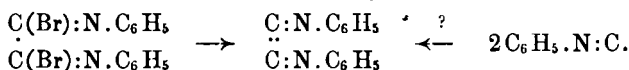


# Versuche zur Darstellung von Oxalsäure-phenylimidbromid und -jodid.

Diese Körper boten Interesse, weil man aus ihnen durch Halogenabspaltung zu dem dimolekularen Phenylisonitril<sup>1)</sup> hätte gelangen müssen, und es wäre von Wert, das Verhalten dieses Körpers im Vergleich zum Dikohlenoxyd zu kennen. Bei dem bekannten Oxalsäure-phenylimidchlorid<sup>2)</sup> konnte diese Halogenabspaltung wegen der festen Bindung des Chlors nicht durchgeführt werden:



Die beiden Körper waren aber nicht zu erhalten. Läßt man Bromwasserstoff resp. Jodwasserstoff auf Oxalsäure-phenylimidchlorid, das in Benzol gelöst ist, einwirken, so erhält man nur schmierige Massen; beim Versuch mit Jodwasserstoff tritt starke Jodabspaltung ein.

Auch aus Phosphorpentabromid und Oxanilid kann man nicht zu dem Oxalsäure-phenylimidbromid gelangen; bei tiefer Temperatur tritt keine Reaktion ein, bei höherer starke Verschmierung, möglicherweise begünstigt durch den Zerfall des Phosphorpentabromids in Phosphortribromid und Brom.

Phosphortribromid endlich setzt sich mit Oxanilid nicht um.

## 170. H. Staudinger und R. Endle: Über Reaktionen des Methylen. IV<sup>3)</sup>: Über die Zersetzung der Ketene bei hoher Temperatur.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 12. April 1913.)

In der voranstehenden Mitteilung wurde nachgewiesen, daß das Di-Kohlenoxyd nicht existenzfähig ist, sondern unter Sprengung der Äthylenbindung in Kohlenoxyd übergeht, während sonst die Äthylen-derivate auffallend beständig sind und auch bei hoher Temperatur nicht in Methylen-derivate zerfallen. Zwischen den eigentlichen Äthylenkörpern und dem dimolekularen Kohlenoxyd bilden die Ketene gewissermaßen einen Übergang, und es war daher von Interesse, das

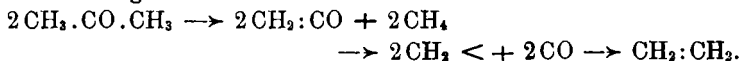
<sup>1)</sup> Eventuell rührt die blaue Färbung, die man anfangs bei der Polymerisation des Phenylisonitrils beobachtet, von der Bildung des Diphenylisonitrils — eines Imenderivates — her. Versuche, den Körper zu isolieren, hatten keinen Erfolg. (Versuche von Hrn. Dr. H. W. Klever.)

<sup>2)</sup> R. Bauer, B. 40, 2653 [1907].

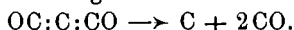
<sup>3)</sup> Vorige Mitteilung B. 45, 501 [1912].

Verhalten dieser Körper bei hoher Temperatur kennen zu lernen, um die Festigkeit der Äthylenbindung hier mit der der anderen Verbindungen vergleichen zu können.

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die Ketene entweder spontan oder bei geringer Temperaturerhöhung in polymere Produkte übergehen und zwar besonders leicht in Cyclobutan-Derivate. Diese Cyclobutane können bei weiterer Temperatursteigerung wieder entpolymerisiert werden, und es fragte sich, wie sich die Ketene nun bei noch höheren Hitzegraden verhalten. Darüber finden sich in der Literatur schon einige bemerkenswerte Beobachtungen. So führen J. Schmidlin und M. Bergmann<sup>2)</sup> an, daß man bei hohem Erhitzen von Aceton, bei Temperaturen über 600°, statt des Ketens Kohlenoxyd und Äthylen erhalte. Das Keten dissoziiert danach in folgender Weise:



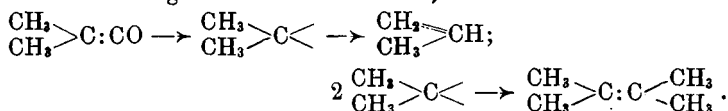
Sehr auffallend verhält sich das Kohlensuboxyd: Leitet man seine Dämpfe durch eine hoch erhitzte Glasröhre, so scheidet sich darin ein Spiegel ab, der wahrscheinlich aus Kohlenstoff besteht, und man kann daraus auf folgenden Zerfall schließen:



Diels und Wolf<sup>3)</sup>, die diese Beobachtungen machten, weisen darauf hin, daß sich hier das Kohlensuboxyd genau wie ein Metallcarbonyl, z. B. Nickelcarbonyl, verhalte.

Wir untersuchten weiter die Zersetzung des Diphenyl- und Dimethyl-ketens, und zwar erhitzen wir Dämpfe dieser Ketene in verdünntem Zustand auf hohe Temperatur (650–700°), da unter diesen Bedingungen die Zersetzung besonders glatt verläuft.

Das Dimethyl-keten spaltet dabei Kohlenoxyd ab, und das unbeständige Dimethyl-methylen geht teils durch Polymerisation in Tetramethyl-äthylen, teils unter Wanderung des Wasserstoffs in Propylen über. Derartige Umlagerungen von Methylenderivaten sind schon häufiger beobachtet worden<sup>4)</sup>:

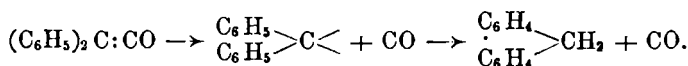


<sup>1)</sup> Vergl. u. a. »Die Ketene«, Chemie in Einzeldarstellungen, wo sich auf S. 38 eine Zusammenstellung befindet.

<sup>2)</sup> B. 43, 2821 [1910].    <sup>3)</sup> B. 39, 689 [1906]; 40, 355 [1907].

<sup>4)</sup> Vergl. den Übergang von Diazo-bernsteinsäureester in Fumarester (Curtius und Koch, B. 18, 1293 [1885]; A. Darapsky, B. 43, 1095 [1910]); ferner von Diazo-campher in Camphenon (Angeli, B. 27 Ref., 590 [1894]).

Das Diphenyl-keten wird bei hoher Temperatur auch an der Äthylenbindung gespalten, primär in Kohlenoxyd und Diphenyl-methylen. Letzteres polymerisiert sich hierbei nicht zu Tetraphenyl-äthylen, wie man es unter anderen Bedingungen beobachtet hat<sup>1)</sup>, sondern zur Absättigung des Methylen-Kohlenstoffes wandern zwei Wasserstoffatome, und es bildet sich Fluoren:



Nach diesen Resultaten nehmen die Ketene in Bezug auf Beständigkeit der Äthylenbindung in der Tat die erwartete Zwischenstellung zwischen den Äthylenkörpern und dem Dikohlenoxyd ein. Um die Beständigkeit der gewöhnlichen Äthylenbindung nachzuweisen, wurden eine Reihe Diphenyl-äthylen-Derivate unter gleichen Bedingungen wie das Diphenyl-keten auf hohe Temperatur erhitzt; sie blieben dabei vollständig unverändert.

$(C_6H_5)_2C:CH_2$ , beständig, nicht gespalten

$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ , „ „ „

$(C_6H_5)_2C:C(Cl)_2$ , „ „ „

$(C_6H_5)_2C:CO$ , bei höherer Temperatur unbeständig — gespalten,  
 $OC:CO$ , nicht existenzfähig.

Danach hängt die Beständigkeit eines Äthylenderivates vollständig von der Beständigkeit der sie zusammensetzenden Methylenverbindung ab. Das Dikohlenoxyd zerfällt, weil daraus das beständige Kohlenoxyd entsteht, während die gewöhnlichen tetrasubstituierten Äthylenderivate beständig sind, entsprechend der außerordentlichen Unbeständigkeit der disubstituierten Methylenderivate<sup>2)</sup>.

Die Allen-Derivate, deren pyrogene Zersetzung in diesem Zusammenhang von Interesse wäre, sollen daraufhin untersucht werden. Phenylisocyanat und Phenylsenföl hätten, nach ihrem Bau zu schließen, in gleicher Weise wie das Keten zerfallen können. Aber beide Körper sind unter Bedingungen, unter denen die Ketene die Spaltung erleiden, vollständig beständig:



<sup>1)</sup> Engler und Bethge, B. 7, 1128 [1874].

<sup>2)</sup> Über Versuche zur Darstellung von Diphenylmethylen, vergl. Staudinger und Kupfer, B. 44, 2203 [1911] usw., aus denen die Unbeständigkeit dieses Methylenderivates deutlich erhellt.

Experimentelles <sup>1)</sup>.

## Versuchsanordnung.

Zu den Zersetzungen diente eine einseitig zugeschmolzene Quarzröhre von 40 cm Länge und 2 cm lichter Weite, in deren hinteren Teil die Substanz eingefüllt wurde, während in der Mitte eine Silberspirale mit Hilfe eines Teclu-Brenners auf 600–700° erhitzt wurde. Die Temperaturen bestimmten wir bei einigen Versuchen durch ein Le Chateliersches Pyrometer. Als Absorptionsgefäße dienten: erst eine größere Kugelvorlage, dann zwei Spiralvorlagen, die je nach dem Versuch durch Kältemischung, Kohlensäure-Äther oder flüssige Luft gekühlt wurden. Hieran schloß sich ein U-Rohr mit Paraffinöl an, in dem man die Stärke der Gasentwicklung bei der Zersetzung beobachten konnte und weiter eine Wasserstrahlluftpumpe, durch die der Apparat evakuiert wurde. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man nach Evakuieren des Apparates die Substanz langsam über die erhitzte Silberspirale destillierte und die Dämpfe in den Vorlagen kondensierte.

## Diphenyl-keten.

Ein Röhrchen mit 6 g Diphenylketen wurde, nachdem die Capillare geöffnet war, in das Quarzrohr eingeführt, der Apparat zusammengestellt, mit Kohlensäure gefüllt, um den Sauerstoff vollständig auszuschließen und dann erst nach dem Evakuieren der Versuch eingeleitet. Unter lebhafter Gasentwicklung gehen Dämpfe über, die sich größtenteils in der ersten Vorlage zu einer gelblich-weißen Krystallmasse verdichten, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle bei 114° schmilzt und nach Mischprobe mit Fluoren identisch ist. Ausbeute an reinem Fluoren ca. 2.2 g.

## Dimethyl-keten.

Statt des freien Dimethylketens, das ja sehr schwer zu handhaben ist, wurde das relativ leicht zugängliche Tetramethyl-diketo-cyclobutan<sup>2)</sup> angewandt, welches sich sehr leicht durch Erhitzen in Dimethylketen spaltet. Bei der Zersetzung von 4.5 g Keten tritt sehr starke Gasentwicklung auf, so daß das Vakuum von 12 mm auf 50–60 mm zurückgeht. Zur Kondensation der Zersetzungsprodukte war bei diesem Versuch die erste und zweite Spiralvorlage mit Kohlensäure-Äther, eine dritte mit flüssiger Luft gekühlt. Zwischen den beiden ersten Spiralvorlagen befand sich ein 20 cm langes Quarzrohr von 1/2 cm lichter Weite, und da in der ersten Spiralvorlage sich

<sup>1)</sup> Genauere Angaben vergl. R. Endle, Dissertation, Zürich 1913.

<sup>2)</sup> Aus Rückständen der Dimethylketen-Darstellung.

größere Mengen scheinbar unveränderten Ketens kondensiert hatten, so wurde dieses durch die erhitzte Quarzröhre weiter durchdestilliert, um völligen Zerfall zu erreichen.

Bei  $-180^{\circ}$  hatten sich die leichtflüchtigen Teile kondensiert, die aus Propylen bestanden, wie durch Bestimmung des Siedepunktes nach nochmaliger Rektifikation mittels Konstantan-Thermoelementes festgestellt wurde. Ferner wurde es in Propylenbromid übergeführt, das bei 12 mm Druck bei  $31-33^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Druck bei  $138-139^{\circ}$  siedete; Siedepunkt des Propylenbromids  $32^{\circ}$  bei 13 mm Druck,  $141^{\circ}$  bei gewöhnlichem Druck.

Der schwerer flüchtige Teil, der sich in Kohlensäure-Äther kondensiert hatte, ist trotz seiner schwachgelben Farbe, die von Verunreinigungen herrührte, nicht mehr unverändertes Dimethylketen, sondern Tetramethyl-äthylen. Es wurde nochmals im Vakuum durch eine glühende Quarzröhre durchdestilliert und ist dabei im Gegensatz zum Dimethylketen beständig. Als Tetramethyl-äthylen erweist sich das Produkt durch seinen Siedepunkt  $70-74^{\circ}$  (Siedepunkt vom reinen Produkt  $73^{\circ}$ ).

#### Sonstige Versuche.

Destilliert man bei ca.  $700^{\circ}$  und einem Vakuum von 11 mm Diphenyl-äthylen, Tetraphenyl-äthylen, Diphenyl-dichlor-äthylen durch den Apparat, so beobachtet man keine Gasentwicklung, und in der Vorlage werden die Produkte unverändert wieder erhalten; nur beim Diphenyl-dichlor-äthylen war ganz geringe Zersetzung zu bemerken.

Ferner ging im Vakuum auch Diphenyl-methan vollständig unzersetzt über, während Gräbe<sup>1)</sup> beim Durchleiten der Substanz durch ein rotglühendes Rohr Fluoren erhalten hat.

Aus dem Diphenyl-brom-methan erhält man bei ca.  $250^{\circ}$  unter Bromwasserstoffabspaltung glatt Tetraphenyl-äthylen, eine Fluorenbildung wurde dabei nicht beobachtet.

Wir versuchten, ob unter den Versuchsbedingungen der Zersetzung des Diphenylketens, also bei  $700^{\circ}$  im Vakuum, das Diphenylbrom-methan unter Bromwasserstoffabgabe auch in Fluoren übergehe. Die Silberspirale wurde dabei durch eine Füllung von Tonscherben ersetzt. Wir erhielten aber merkwürdigerweise auch hier das Tetraphenyl-äthylen und nicht Fluoren, so daß vielleicht, was noch genauer zu untersuchen ist, auch das Kontaktmaterial eine Rolle spielt. Auch die Spaltung des Diphenyl-chlor-methans, die in derselben Weise vorgenommen wurde, führte ebenfalls zu dem Tetraphenyl-äthylen.

<sup>1)</sup> A. 174, 194.

Phenylisocyanat und Phenylsenfö. Beide Körper destillieren im Apparat über die auf ca. 700° erhitzte Silberspirale völlig unzersetzt über. Ferner wurden die Dämpfe dieser Körper längere Zeit mit einer glühenden Platinspirale in Berührung gebracht, dadurch daß man in einen Kolben, in dem Phenylisocyanat resp. Phenylsenfö im Vakuum am Rückflußkühler kochte, eine durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzte Platinspirale einführe. Auch hier trat keine Zersetzung ein.

### 171. R. Scholl: Über die Desmotropie der Phenole in der Anthracen-Reihe.

(Eingegangen am 10. März 1913.)

In einer Mitteilung über Amin-Imin-Desmotropie<sup>1)</sup> bemerken Kurt H. Meyer und H. Schlösser, daß durch die von ersterem bewerkstelligte Isolierung der beiden desmotropen Formen des *meso*-Phenols der Anthracenreihe gezeigt worden sei, daß sich die lange gesuchte Desmotropie der Phenole in der Anthracen-Reihe auffinden läßt. Falls mit diesen Worten der Eindruck erweckt werden soll, als ob Kurt H. Meyer der Entdecker dieser Erscheinung in der Anthracenreihe sei, so entspricht das den Tatsachen nicht. Man könnte davon absehen, daß dem mit der Anthracenchemie länger Vertrauten schon bekannt war, daß Anthranol je nach dem Alter des Präparates in kalter Lauge in wechselndem Betrage löslich bis ganz unlöslich, in heißer Lauge aber vollkommen löslich sei, und daß ich selbst schon auf Grund dieser Eigenschaften frisch bereitetes Anthranol (gemeint war im Gegensatz zu alten Sammlungspräparaten) als eine Mischung der beiden desmotropen Formeln angesprochen habe<sup>2)</sup>. Aber die Tatsache ist nicht zu umgehen, daß der Namensvetter eines der Genannten, Hans Meyer, schon im Jahre 1909 die Desmotropie des Dianthranols bzw. Dianthrone aufgefunden hat<sup>3)</sup>. Indem Kurt H. Meyer und H. Schlösser diesen Desmotropiefall im weiteren Verlaufe ihrer Arbeit selbst erwähnen, heben sie den Prioritätsanspruch zu Beginn derselben selbst indirekt wieder auf.

### 172. H. Fischer: Berichtigung.

(Eingegangen am 2. März<sup>4)</sup> 1913.)

Jahrgang 46, S. 440, Zeile 2 von oben lies:

Xanthobilirubinsäure statt Xanthopyrrol-carbonsäure.

<sup>1)</sup> B. 46, 29 [1913].

<sup>2)</sup> B. 36, 3416 [1903].

<sup>3)</sup> M. 30, 165 [1909]; B. 42, 144 [1909].

<sup>4)</sup> Durch ein bedauerliches Versehen ist im letzten Hefte die Wiedergabe obiger Berichtigung unterblieben.  
 Red. der »Berichte«.