

373. **Wilhelm Schlenk und Alexander Thal:**
Über Metallketyle, eine große Klasse von Verbindungen mit
dreiwertigem Kohlenstoff. II^{1).}

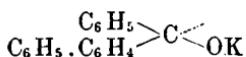
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Eine Untersuchung, welche vor zwei Jahren der eine von uns in Gemeinschaft mit T. Weickel über die Metallverbindungen der Diarylketone ausgeführt hat, machte es bereits sehr wahrscheinlich, daß in diesen Metallverbindungen eine neue Klasse von Körpern mit dreiwertigem Kohlenstoff vorliegt. Der endgültige experimentelle Beweis dafür konnte aber damals nicht erbracht werden, weil die Versuche der Molekulargewichtsbestimmung an der Schwerlöslichkeit der untersuchten Substanzen scheiterten.

Diese Lücke auszufüllen, ist uns nun gelungen. Wir konnten allerdings keine Diarylketon-Metallverbindung finden, welche nach ihrer Isolierung in festem Zusatz genügend löslich gewesen wäre, um eine kryoskopische oder ebullioskopische Bestimmung zu ermöglichen. Doch erwies sich die Kaliumverbindung des Phenyl-biphenyl-ketons gleich nach ihrer Bildung hinreichend ätherlöslich, um eine zwar indirekte, jedoch nicht weniger verlässige Molekulargewichtsbestimmung zu erlauben. Wir verfuhren dabei folgendermaßen:

Wir erhitzten in unserem Siedepunktsapparat eine Lösung von Phenyl-biphenyl-keton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, in vollkommen trocknem Äther unter einer luftfreien Stickstoff-Atmosphäre zum Sieden und bestimmten genau ihren Siedepunkt. Als dieser konstant blieb, brachten wir zur Lösung einige ganz blanke, unter trocknem Äther geschüttete Stückchen metallischen Kaliums. Es bildete sich dann im Siedepunktsapparat die Kaliumverbindung des Ketons, ohne daß Substanz zur Abscheidung kam. Dabei blieb der Siedepunkt der Lösung vollkommen konstant, woraus hervorgeht, daß sich die Anzahl der Moleküle in der Flüssigkeit bei der Bildung der Kaliumverbindung nicht änderte, Phenyl-biphenyl-keton-kalium also bestimmt die einfache Formel



besitzt^{2).}

Zur Kontrolle verfuhren wir mehrmals auch so, daß wir zunächst reinen, trocknen Äther im Siedeapparat in einer Stickstoff-Atmosphäre

¹⁾ Die I. Mitteilung siehe in diesen Berichten 44, 1183 [1911] unter dem Titel: »Über die Metallverbindungen der Diarylketone«.

²⁾ Die Analyse der Substanz siehe in diesen Berichten 44, 1183 [1911].

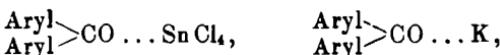
mit einigen blanken Stückchen Kaliummetall versetzten, den Siedepunkt des Äthers in Gegenwart des Kaliums bestimmten und dann eine gewogene Menge des Ketons in den Apparat brachten. Es ergeben sich dann trotz der sehr raschen Bildung der Keton-Kalium-Verbindung Siedepunktserhöhungen, welche ganz dem unveränderten Molekulargewicht des Ketons entsprachen.

I. 0.1158 g Sbst. gaben in 19.8 g Äther eine Siedep.-Erhöhung von 0.050°.
II. 0.2144 » » » 17.5 » » » » 0.096°.

$C_{19}H_{14}O$. Mol.-Gew. Ber. 258. Gef. I. 253, II. 269.

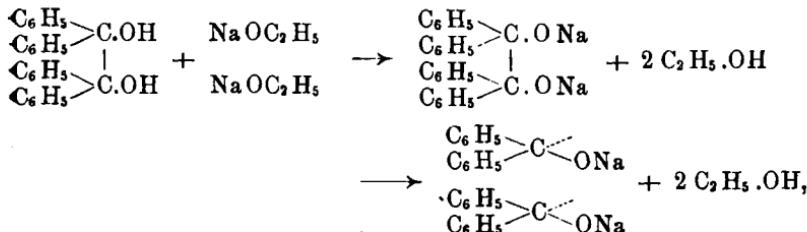
Damit ist also ebenfalls gezeigt, daß jedes einzelne Molekül des Ketons 1 Molekül der Kaliumverbindung liefert.

Die Alkaliverbindungen der Diarylketone repräsentieren somit eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff. Ihre Konstitution steht außer Frage. Es wäre höchstens noch zu erörtern, ob diese Verbindungen nicht ebenso wie die — besonders von P. Pfeiffer untersuchten — Metallsalz- und Säureverbindungen vieler Ketone als Nebenvalenz-Verbindungen aufzufassen sind, z. B.



so daß letztere Verbindungen auch in Analogie zu setzen wären mit dem Natrium-Ammonium und etwa mit den Alkalisubsalzen.

Die obige Formulierungsweise erscheint uns zwar für die Keton-Metallsalz-Verbindungen als die beste; sie ist aber doch für die Keton-Metallverbindungen abzulehnen. Denn abgesehen davon, daß die chemischen Reaktionen unserer Verbindungen das Metall als durchaus normal gebunden erscheinen lassen, gibt die folgende, von uns beobachtete Bildungsweise von Benzophenon-Natrium einen wichtigen Einblick in die Konstitution dieser Verbindung: Versetzt man nämlich eine Suspension von Benzpinakon in Benzol mit einer ziemlich konzentrierten, alkoholischen Natriumalkoholat-Lösung, so bildet sich Benzophenon-Natrium, was sehr gut am Auftreten der unbeständigen Dunkelblaufärbung zu erkennen ist. Zweifellos ist der Reaktionsverlauf der folgende:



d. h. es entsteht das Natriumsalz des Benzpinakons; dieses dissoziiert aber sofort unter Bildung der freien Radikale, ganz ebenso wie Hexaryläthane zu Triarylmethylen zerfallen können.

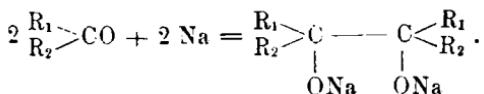
Nachdem die Molekulargewichtsbestimmung endgültig die Natur der eigentümlichen Metallverbindungen der Diarylketone aufgeklärt hatte, stellten wir Versuche darüber an, ob die Existenz dreiwertigen Kohlenstoffs in solchen Metallverbindungen stets an das gleichzeitige Vorhandensein von 2 Arylgruppen geknüpft ist, oder ob es nicht auch andersartige Ketone gibt, welche zur Bildung dreiwertigen Kohlenstoffs befähigt sind. Dabei ergab sich, daß sogar eine große Anzahl von unter sich recht verschiedenartigen Verbindungen mit Carbonylgruppen imstande ist, durch Anlagerung von Metall Substanzen mit dreiwertigem Kohlenstoff zu bilden, welche sämtlich durch die typischen Eigenschaften des dreiwertigen Kohlenstoffs in den Diarylketon-Metallverbindungen, nämlich die außerordentliche Lufempfindlichkeit und vor allem durch die intensive Färbung gekennzeichnet sind.

Wir schlagen für alle diese Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff den Klassennamen »Metallketyle« vor, der die Zusammensetzung und ferner durch die Endsilbe »yl« die Radikal-Natur der Substanzen zum Ausdruck bringen soll.

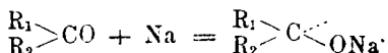
Im allgemeinen tritt bei der Einwirkung von Alkalimetall auf Ketone einer der drei folgenden Fälle ein:

I. Es entsteht unter Wasserstoff-Entwicklung eine Alkaliverbindung. Dies tritt stets dann ein, wenn das der Ketongruppe benachbarte Kohlenstoffatom beweglichen Wasserstoff gebunden hält, mit anderen Worten: wenn die Möglichkeit der Bildung einer Enolform gegeben ist, wie z. B. beim Aceton, das sich verhält wie die Enolverbindung $\text{CH}_3\text{:C(OH).CH}_3$. Derartige Reaktionsverläufe sind meistens recht kompliziert, da sie gewöhnlich gleichzeitig zu Kondensationen führen und außerdem der entwickelte Wasserstoff reduzierend wirkt.

II. Es addiert sich Alkalimetall ohne Wasserstoff-Entwicklung, die Reaktion führt aber nicht zu monomolekularen Reaktionsprodukten mit dreiwertigem Kohlenstoff, sondern zu dimolekularen:



III. Es addiert sich das Alkalimetall unter Bildung von Metallketylen:



Bei welchen Ketonen oder ketonartigen Verbindungen Fall II oder Fall III eintritt, können wir noch nicht bestimmt ganz allgemein sagen. Es ist auch ziemlich sicher zu erwarten, daß es Übergänge dazwischen gibt, d. h. Fälle, in welchen (wie bei den Triarylmethylen) in den Lösungen Gleichgewichte zwischen dem monomolekularen und dimolekularen Zustand existieren.

Die Entscheidung darüber, ob im einzelnen Fall ein Metallketyl oder eine dimolekulare Verbindung entstanden ist, ist in der Regel leicht zu treffen, da sich der dreiwertige Kohlenstoff durch seine enorm chromophore Wirkung sofort verrät.

Wir haben vorläufig unser Augenmerk in erster Linie auf die Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff gelenkt. Im Folgenden geben wir einen Überblick über die bis jetzt von uns dargestellten Metallketyle. Dieser soll vor allem zeigen, wie mannigfach die Existenzmöglichkeit dreiwertigen Kohlenstoffes ist. Vorher aber soll noch kurz die Arbeitsmethode beschrieben werden, nach welcher wir die Metallketyle darstellen.

Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure sind bei der Darstellung der Metallketyle absolut auszuschließen. Wir führen deshalb unsere Arbeiten unter Anwendung eines Stickstoffstromes (Bombenstickstoff) aus, den wir zu seiner Reinigung zuerst eine lange Schicht Natronkalk passieren lassen, dann durch Überleiten über reduziertes Kupfer in einer stark erhitzten Quarzröhre von den letzten Spuren Sauerstoff befreien und schließlich noch mittels eines ziemlich großen, mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxid beschickten Trockenapparates vollkommen trocknen. Da die Gummischläuche an einen trocknen Gasstrom beständig Feuchtigkeit abgeben, ist es notwendig, an ihrem Ende noch kurze mit Phosphorpentoxid beschickte Trockenrörchen anzubringen.

Die Darstellung eines Metallketyls, z. B. des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums, gestaltet sich nun folgendermaßen: In ein Glasgefäß, wie es Fig. 1 wiedergibt, mit einem Rauminhalt von etwa 150 ccm bringt man 1 g reines und gut getrocknetes Phenyl-biphenyl-keton und etwa 120 ccm Natrium mit ganz frisch getrocknetem Äther und verdrängt die Luft vollständig aus dem Gefäß durch Ansetzen des Stickstoffstromes bei *a*. Ist dies geschehen, so fügt man durch die Röhre *b* etwa 1 g Kaliummetall zu, das man unter trocknem Benzol frisch in dünne Schnitzel zerschnitten hat. Die Flüssigkeit beginnt augenblicklich, sich tiefgrün zu färben. Man zieht nun die Röhre *b* vor dem Gebläse zur Capillare aus, wobei man ununterbrochen von *a* aus Stickstoff durch das Gefäß streichen läßt, hemmt dann den Stickstoffstrom durch einen Druck mit dem Daumen auf den Schlauch bei *a* und schmilzt die bei *b* gebildete Capillare

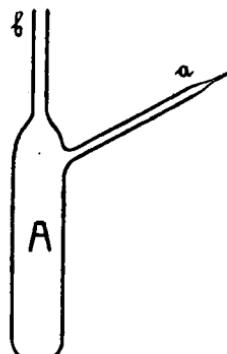


Fig. 1.

zu. Dann entfernt man den Schlauch bei *a* und schmilzt auch die hier befindliche Capillare zu.

Das Gefäß *A* wird nun 4—5 Stunden lang in einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt; man kann dann annehmen, daß das gesamte Keton in die Kaliumverbindung übergeführt ist.

Die Lösung muß nun filtriert werden, was in folgender Weise geschieht: Man ritzt die Capillare *b* mit dem Glasmesser und zieht den Schlauch der Stickstoffleitung über diese Capillare und Röhre, so daß er fest auf dem Hals des Gefäßes *A* sitzt. Durch einen kleinen Druck wird dann die Capillare bei *b* unter dem Schlauch (also unter Luftausschluß) abgebrochen. Dann wird der Ansatz *a* kurz hinter der Capillare abgeschnitten. Es zirkuliert dann augenblicklich Stickstoff von *b* nach *a* durch das Gefäß, so daß keine Luft eindringen kann.

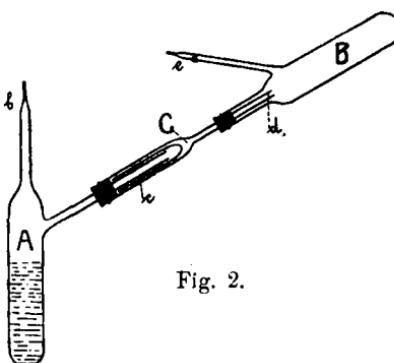


Fig. 2.

Das Gefäß *A* wird nun in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise mit einer Filtriervorrichtung *C* verbunden die aus einem gewöhnlichen Vorstoß besteht und ein nach Art der Soxhlet-Filter gefaltetes Filter *c* enthält. Dieses Filter, das man sich über einem Reagensglas leicht aus gehärtetem Filtrierpapier falten kann, muß vor seiner Verwendung noch besonders getrocknet werden. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man, bevor man den

Apparat zusammensetzt, den Vorstoß *C* samt Filter bei *d* an eine Saugpumpe ansetzt und nun mit einer Bunsen-Flamme solange über das Glas fächelt, bis das Filtrierpapier im Innern beginnt gelb zu werden.

Indem man längere Zeit durch den ganzen, in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise zusammengestellten Apparat von *b* aus Stickstoff streichen läßt, verdrängt man die Luft aus allen seinen Teilen. Dann gießt man durch Neigen der Apparatur die Lösung von *A* durch das Filter hinüber nach *B*. Als sehr zweckmäßig hat sich für diese Manipulation ein Stativkreuz erwiesen, dessen einfache Einrichtung und Handhabung aus Fig. 3 (S. 2845) hervorgeht.

Hat man nun die filtrierte Metallketyllösung im Gefäß *B*, so setzt man eine zweite Stickstoffleitung (durch Gabelung des Stickstoffstroms hinter den Trockenapparaten zu erhalten) bei *e* an, nimmt *A* und *C* ab und schmilzt das Gefäß *B* ganz in der Weise zu, wie es oben für das Schließen des Gefäßes *A* geschildert wurde.

Man erhält so eine nahezu konzentrierte, vollkommen haltbare Lösung von Phenyl-diphenyl-keton-kalium. Beabsichtigt man, das Metallketyl in festem Zustand zu isolieren, so verfährt man ganz ebenso, verwendet aber in diesem Falle auf dieselbe Äthermenge 2 g Keton und 2 g Kalium und schüttelt das Gefäß nur 1 Stunde lang. Es bildet sich dann eine übersättigte

Lösung des Metallketyls, die nach dem Filtrieren im Gefäß *B* gewöhnlich im Lauf einiger Tage zu einem Krystallmagma wird.

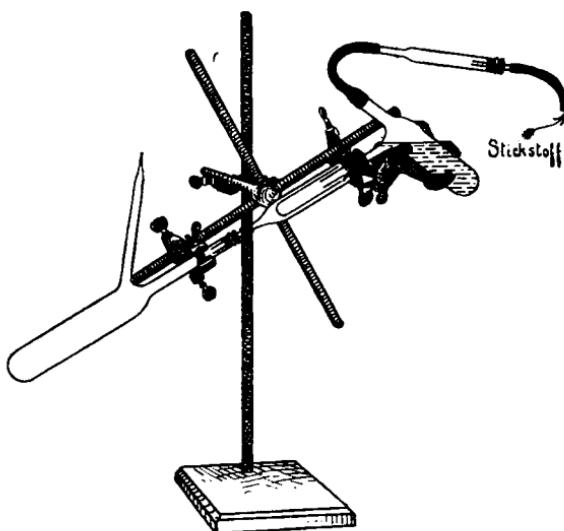


Fig. 3.

Das Isolieren und Trocknen der ausgeschiedenen Substanzen führen wir in ganz ähnlicher Weise aus, wie es für die Isolierung der Triarylmethyle von dem einen von uns gemeinsam mit T. Weickel¹⁾ beschrieben wurde. Doch erwies sich eine kleine Abänderung des Filterapparates notwendig weshalb wir auch diese Vorrichtung durch eine Skizze wiedergeben.

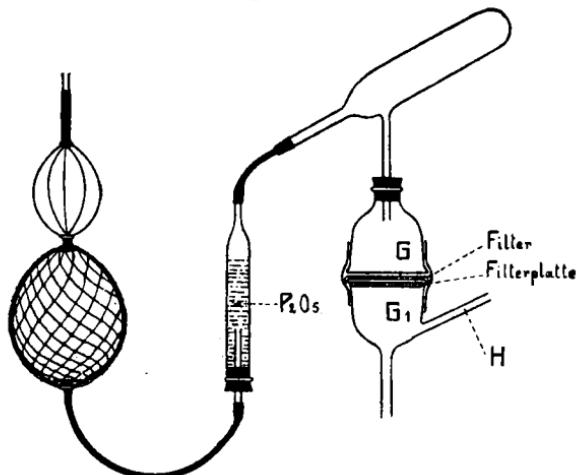


Fig. 4.

1) A. 372, 1.

Sie besteht aus zwei auf einander geschliffenen kleinen Glasglocken *G* und *G*₁, zwischen welche eine Porzellanfilterplatte eingelegt und ein Papierfilter gespannt werden kann. Ein Gummiring (ein Stück eines weiten, elastischen Schlauches) hält diese Teile zusammen. Die Anwendung der einfachen Vorrichtung ergibt sich ohne weiteres aus der Zeichnung. Der Ansatz *H* ermöglicht während der Filtration selbst (also in der Zeit, während welcher kein Stickstoff durch den Apparat zirkulieren kann) durch einen Stickstoffstrom zu verhindern, daß von unten Luft an das Filter gelangt und die Substanz verdorbt.

Als sehr zweckmäßig hat sich ferner die Einschaltung des in der Figur gezeichneten Systems von 2 Gummibirnen mit Rückschlagventilen¹⁾ erwiesen; es gestattet, die Mutterlauge aus dem Niederschlag auf dem Filter in sehr einfacher Weise abzupressen, ohne daß man Gefahr läuft, die Substanz mit Luft in Berührung zu bringen, wie das bei Anwendung einer Saugpumpe der Fall wäre.

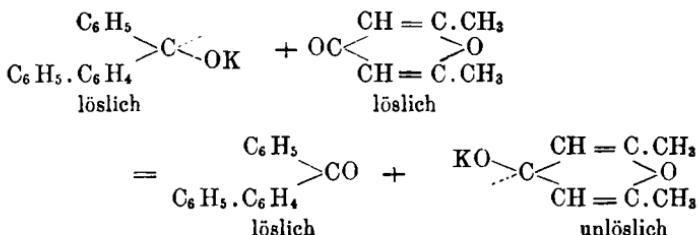
Im übrigen verfahren wir beim Isolieren und Trocknen der Substanz ganz so, wie für die Darstellung der Triarylmethyle beschrieben wurde.

Während die Darstellung von Phenyl-diphenyl-keton-kalium und einigen andren Metallketylen nach der obigen Methode durchaus keine Schwierigkeit machte, erwiesen sich die meisten andren Metallketylne in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln (Äther, Benzol usw.) als unlöslich oder als zu wenig löslich, um eine Isolierung auf dem gleichen Weg zu gestatten. Bringt man beispielsweise (unter Anwendung der entsprechenden Kautelen) ein Stückchen Natrium oder Kalium in eine ätherische Lösung von Dimethyl-pyron, so bildet sich auf der Oberfläche des Metalls eine festhaftende, unlösliche Schicht des Metallketyls, welche in reinem Zustand nicht zu isolieren ist, und auch die weitere Einwirkung des Metalls auf das noch vorhandene Keton verbietet. In solchen Fällen suchten wir uns anfangs durch Anwendung von Natrium-amalgam an Stelle festen Natriums zu behelfen. Wir erreichten damit zwar die vollständige Umwandlung des Ketons in das Metallketyl; allein es gelang dann natürlich nicht, die gebildeten Substanzen frei von Amalgam zu isolieren.

Später fanden wir, daß gerade in den Fällen, wo das gesuchte Metallketyl schwer löslich oder unlöslich ist, die Darstellung sogar besonders leicht erfolgen kann, und zwar einfach dadurch, daß man eine Lösung des betreffenden Ketons mit einer solchen von Phenyl-biphenyl-keton-kalium, dem löslichsten bis jetzt bekannten Metallketyl, umsetzt. Man läßt z. B. zu einer ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium die Lösung von Dimethylpyron (natür-

¹⁾ Wir verwenden Gummiballen, wie sie für die Holzbrandmalerei benutzt werden.

lich unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit) zufließen. Es erfolgt dann glatt die Umsetzung:

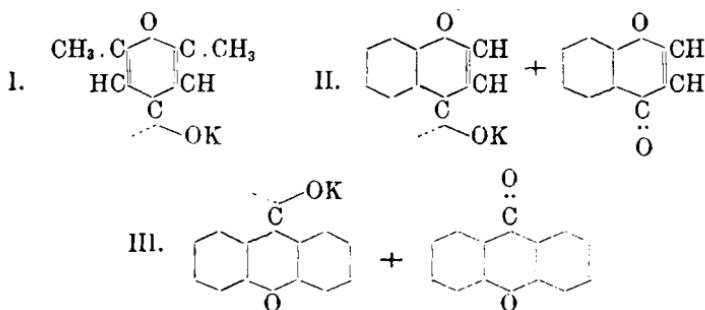


und es scheidet sich das leuchtend rote Dimethyl-pyron-kalium unter Entfärbung der Lösung aus.

Als Lösungsmittel für die Ketone, welche man mit dem Phenylbiphenyl-keton-kalium in Reaktion bringen will, läßt sich nach unseren bisherigen Erfahrungen verwenden: Äther, Benzol und Pyridin. Ist das Keton löslich in Äther, so empfiehlt es sich, stets dieses Solvens anzuwenden, da es bei der nachfolgenden Isolierung der Substanz das raschste und sicherste Trocknen ermöglicht. Hat man Benzol oder Pyridin (ein vorzügliches Lösungsmittel für viele Ketone) zu verwenden, so ist es mit Rücksicht auf die nachfolgende Isolierung des Metallketyls unumgänglich notwendig, durch wiederholtes Digerieren der ausgefallenen Kaliumverbindung mit ganz trocknem, luftfreiem Äther diese Lösungsmittel nachträglich wieder zu entfernen, da andernfalls die Substanz im Filterapparat nur sehr schwer trocken zu bekommen ist. Da die Substanzen sich in der Regel gut absetzen, macht dieses Auswaschen mit Äther übrigens gar keine Schwierigkeit.

Was die Metalle anlangt, welche zur Bildung von Metallketylen fähig sind, so haben wir festgestellt, daß Kalium, Natrium und Lithium ziemlich gleich stark reaktionsfähig sind (Rubidium und Caesium wurden nicht geprüft). Außerdem fanden wir, daß auch Magnesium mit den Diarylketonen reagiert, allerdings nur in Form seines Amalgames oder nach der Aktivierung mittels Jod nach v. Baeyer. Einen Einfluß der Art des Metalls auf die Färbung des Ketys oder auf dessen chemisches Verhalten haben wir bis jetzt noch nicht beobachtet; wohl aber bestehen Unterschiede in Bezug auf die Löslichkeit, indem z. B. bei der einen Substanz die Kaliumverbindung, bei der anderen die Natriumverbindung die löslichere ist.

Im Folgenden bringen wir eine kurze Beschreibung der von uns bis jetzt dargestellten Metallketyle.



Dimethylpyron-kalium (Formel I). Die Verbindung wird durch Umsetzung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Dimethylpyron in Form eines leuchtend zinnoberroten Pulvers erhalten. Sie ist so stark oxydabel, daß sie, an die Luft gebracht, verglimmt.

0.5992 g Sbst.: 0.3122 g K_2SO_4 .

$C_7H_8O_2K$. Ber. K 23.99. Gef. K 23.40.

Chromon-kalium (Formel II). Versetzt man eine Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Chromon¹⁾, so scheidet sich eine tief orangerote Kaliumverbindung aus, welche nach der Analyse chinhhydrontartig zusammengesetzt ist, indem sie auf 1 Molekül Chromon-kalium noch ein Mol. Chromon enthält. Sie ist etwas weniger luftempfindlich als die gewöhnlichen Metallketyle, verkohlt aber auch nach kurzem Liegen an der Luft.

Xanthon-kalium (Formel III). Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer benzolischen Lösung von Xanthon, so scheidet sich eine Additionsverbindung von je 1 Mol. der Kaliumverbindung des Xanthons mit 1 Mol. Xanthon als tiefblaue Substanz aus der Lösung aus. Beim Stehen unter der Flüssigkeit nimmt der Niederschlag die Form feiner Nadeln an.

1.2816 g Sbst.: 0.2444 g K_2SO_4 . Ber. K 9.08. Gef. K 8.56.

β -Benzpinakolin-kalium, $(C_6H_5)_3C\overset{OK}{\underset{C}{\overset{|}{C}}}_2C_6H_5$. Das β -Benzpinakolin-kalium ist in Äther ziemlich reichlich löslich. Es konnte deshalb nicht durch Umsetzung des Pinakolins mit Phenyl-biphenyl-keton-kalium dargestellt werden, sondern wurde durch direkte Einwirkung von metallischem Kalium auf eine ätherische Lösung von β -Benzpinakolin erhalten.

¹⁾ Wir verdanken dieses Präparat der Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. Dr. S. Ruhemann (Cambridge), dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Man bringt in eine Suspension von 2 g fein gepulvertem β -Benzpinakolin in 100 ccm Äther 2 g fein zerschnittenes, blankes Kalium. Die Flüssigkeit nimmt sehr bald eine violette Färbung an, welche mit zunehmender Konzentration an Metallketyl nach kurzer Zeit in ein tiefes Rot übergeht. Man schüttelt das Gefäß etwa 1/2 Stunde auf der Schüttelmaschine und filtriert die entstandene Lösung dann unter Beobachtung der oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln ab. Nach etwa 14 Tage langem Stehen hat sich β -Benzpinakolin-kalium in Form dunkler Krystalle (Würfel?) mit braunem, metallischem Oberflächenschimmer ausgeschieden.

0.1640 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 4.2 ccm $1/10\text{-n}$. Salzsäure.
 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{OK}$. Ber. K 10.21. Gef. K 10.03.

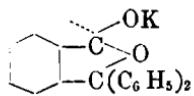
Die Substanz kann als das erste freie substituierte Äthyl bezeichnet werden.

α -Benzpinakolin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ tritt unter denselben Umständen, entsprechend dem Mangel an einer Carbonylgruppe, mit Kalium überhaupt nicht in Reaktion¹⁾.

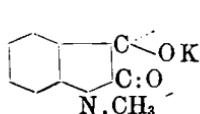
Phthalophenon-kalium (Formel IV). Die Verbindung wurde dargestellt durch Umsetzung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Phthalophenon. Sie ist schön dunkelrot gefärbt.

0.3838 g Sbst. verbrauchten nach der Zersetzung mit Wasser bei der Titration 11.9 ccm $1/10\text{-n}$. Salzsäure.

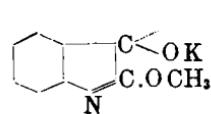
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{K}$. Ber. K 12.04. Gef. K 12.14.



IV.



V.



VI.

N-Methyl-isatin-kalium²⁾ (Formel V). Die ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium scheidet auf Zusatz einer benzolischen Lösung von *N*-Methylisatin das letzterer Verbindung entsprechende Metallketyl in Gestalt tiefblauer Flocken ab.

0.6901 g Sbst.: 0.3027 g K_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{K}$. Ber. K 19.54. Gef. K 19.68.

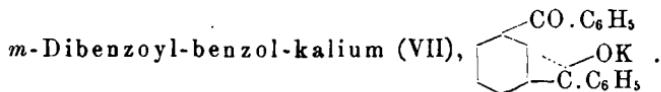
O-Methyl-isatin-kalium¹⁾ (Formel VI). Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von *O*-Methylisatin, so erhält man *O*-Methylisatin-kalium in Form eines tiefvioletten Niederschlages.

0.6522 g Sbst.: 0.2877 g K_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{K}$. Ber. K 19.54. Gef. K 19.70.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Th. Weichselfelder.

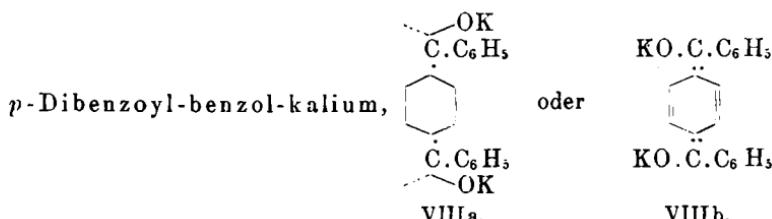
²⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. A. Michael.



Eine ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium scheidet auf Zusatz einer ätherischen Lösung von *m*-Dibenzoylbenzol das entsprechende Metallketyl als schönes, dunkelrotes Pulver ab.

0.4703 g Sbst.: 0.1253 g K₂SO₄.

C₂₀H₁₄O₂K. Ber. K 12.04. Gef. K 11.97.



VIIa.

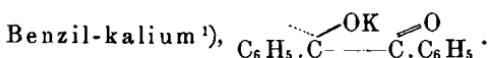
VIIb.

Im Gegensatz zum *m*-Dibenzoyl-benzol addiert *p*-Dibenzoylbenzol, wenn es in benzolischer Lösung (im Überschuß) zu einer ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium zugesetzt wird, 2 Atome Kalium pro Molekül. Es bildet sich dabei eine tiefrote Fällung und die Lösung färbt sich intensiv rot.

Man hat für diese Verbindung die Wahl zwischen einer chinoiden Formel und einer solchen, welche der Gegenwart zweier Atome dreiwertigen Kohlenstoffs entspricht. Da die Verbindung in ihrem ungeheuren Oxydationsbestreben (sie verglimmt an der Luft) ganz den Metallketen mit dreiwertigem Kohlenstoff entspricht, und da außerdem das Ergebnis einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über Analoga des Tetraphenyl-chinodimethans in der Biphenylreihe die Existenzmöglichkeit zweier dreiwertiger Kohlenstoffatome im Molekül uns sehr wahrscheinlich macht, bezorzen wir die Auffassung, nach welcher das *p*-Dibenzoylbenzol-kalium zwei Atome dreiwertigen Kohlenstoffs enthält.

0.5912 g Sbst.: 0.2715 g K₂SO₄.

C₂₀H₁₄O₂K₂. Ber. K 21.49. Gef. K 20.63.

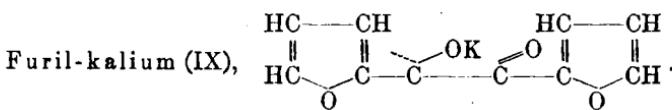


Ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium gibt beim Versetzen mit einer ätherischen Lösung von Benzil sofort einen prachtvoll violetten Niederschlag von Benzil-kalium.

¹⁾ s. a. Beckmann und Paul, A. 266, 23 [1891], sowie Net, A. 308, 286 [1899].

0.3493 g. Sbst.: 0.1211 g. K_2SO_4 .

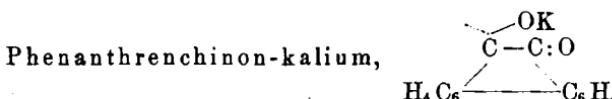
$C_{14}H_{10}O_2K$. Ber. K 15.71. Gef. K 15.57.



Furil verhält sich gegenüber der Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium ganz analog dem Benzil, indem es eine Kaliumverbindung liefert, welche 1 Atom Metall im Molekül enthält. Wegen der geringen Löslichkeit des Furils in Äther und in Benzol wählten wir Pyridin als Solvens für dieses Diketon. Die Verbindung scheidet sich als prachtvoll schwarzblauer Körper ab, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen vollkommen schwarz erscheint.

0.2890 g Sbst.: 0.1090 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_6O_4K$. Ber. K 17.09. Gef. K 16.94.

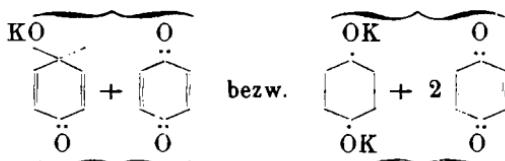


Durch Umsetzung einer Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium in Äther mit einer Lösung von Phenanthrenchinon in Pyridin erhält man die Kaliumverbindung letzterer Substanz in Form eines dunkelbraunen Körpers.

0.2848 g Sbst.: 0.1000 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_8O_2K$. Ber. K 15.85. Gef. K 15.77.

p-Chinon-kalium. Eine Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium scheidet beim Versetzen mit einer ätherischen Lösung von *p*-Chinon sofort einen tief blaugrün gefärbten Körper aus. Dieser scheint aber nicht einheitliche Zusammensetzung zu besitzen, da sein Kaliumgehalt bei verschiedenen Darstellungen schwankte. Wir erhielten in einem Fall ein Produkt, dessen Analyse mit befriedigender Genauigkeit auf die Zusammensetzung



stimmte. In einem andren Fall enthielt die Verbindung noch mehr Chinon addiert.

An der Luft war die Verbindung kurze Zeit beständig. Sie färbte sich aber sehr bald dunkelblau und oxydierte sich plötzlich spontan unter Verglimmen.

Ob wir es hier mit einem eigentlichen Chinhydronsalz, oder aber, wenn die Substanz der ersten Formel entspräche, mit dem Additionsprodukt von Chinon an ein richtiges Metallketyl zu tun haben, wird vielleicht die Untersuchung des chemischen Verhaltens der Verbindung entscheiden lassen. Wir halten letztere Auffassung deshalb nicht für ganz unwahrscheinlich, weil wir ja feststellen konnten, daß fast alle Diketone nur 1 Atom Kalium zu addieren vermögen, und weil das *p*-Chinon doch in den meisten seiner Reaktionen sich wie ein *p*-Diketon verhält.

o-Benzochinon-kalium. Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von *o*-Chinon, so scheidet sich zuerst ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der bald weiß wird und dann Brenzcatechin-kalium darstellt. Verhütet man, daß das verfügbare Kalium von Anfang an im Überschuß vorhanden ist, indem man umgekehrt verfährt, d. h. die Lösung des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums in die Lösung des *o*-Chinons gießt, so entsteht auch eine Ausscheidung, und die Flüssigkeit färbt sich intensiv rotviolett. Vermutlich röhrt diese Färbung, welche ziemlich unbeständig ist, von der Bildung des Metallketals



Wegen der Unbeständigkeit der Substanz gelang es uns nicht, ein analysenreines Produkt zu erhalten.

Die obigen Beispiele zeigen wohl zur Genüge, wie vielseitig die Existenzmöglichkeit dreiwertigen Kohlenstoffs in den Metallketen ist.

Interessant scheint uns übrigens noch die folgende Beobachtung zu sein, die wir allerdings heute noch nicht endgültig interpretieren können: Setzt man zu einer Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium eine solche von Diphenylketen, so tritt, falls man von letzterer Substanz nicht zuviel zugegeben hat, eine leuchtend violettrote Färbung an die Stelle der tiefgrünen der Kaliumverbindung des Diarylketons. Die so erhaltene Lösung, aus welcher wir wegen ihrer geringen Beständigkeit bis jetzt die rote Verbindung noch nicht unzersetzt isolieren konnten, gibt auf Zusatz eines größeren Überschusses der Lösung von Diphenylketen eine hell-zimtfarbige Ausscheidung einer Substanz, die nach der Analyse auf 2 Mol. Diphenylketen nur 1 Atom Kalium enthält. Da die genannte rote Lösung bezüglich ihrer Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und gegen Wasser vollkommen die Eigenschaften der Lösungen von Metallketen zeigt, erscheint es uns nicht unmöglich, daß in der roten Verbindung das Diphenylketen-kalium, $(C_6H_5)_2C:COK$, vorliegt, eine Substanz, welche valenztheoretisch

natürlich von hohem Interesse wäre. Wir hoffen, in einiger Zeit hierüber bestimmteres mitteilen zu können.

Wir halten es für verfrüh, schon heute an unsre Mitteilung über die neuen Fälle der Existenz dreiwertigen Kohlenstoffs weitgehende theoretische Spekulationen zu knüpfen. Immerhin aber möchten wir darauf hinweisen, daß man die einfachste und am besten befriedigende Antwort auf die Frage, weshalb in den Metallketen der Kohlenstoff dreiwertig existenzfähig ist, erhält, wenn man den Standpunkt einnimmt, von welchem aus A. Werner die Existenz des dreiwertigen Kohlenstoffs in den freien Triarylmethylen erklärt hat. Werner nimmt bekanntlich an, daß in den Triarylmethylen die drei an das Zentralkohlenstoffatom geknüpften Arylgruppen einen abnorm großen Affinitätsbetrag von diesem Atom beanspruchen, so daß der für die vierte Valenz dieses Atoms übrigbleibende Affinitätsbetrag zu gering wird, um sich durchaus normal zu betätigen.

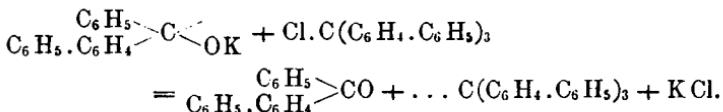
Dieser Gedanke, übertragen auf die Verhältnisse bei den Metallketen, führt zu der Annahme, daß die Atomgruppen .OK, .ONa (allgemein .OMe) von dem Atom, an welches sie gebunden sind, einen abnorm großen Affinitätsbetrag beanspruchen, gewissermaßen die gesamte Valenzkraft dieses Atoms außerordentlich erschöpfen.

Eine solche Annahme scheint uns besonders deshalb durchaus plausibel und sogar wertvoll, weil sie auch zur Erklärung einiger ganz elementarer Fragen, welche bisher noch unbeantwortet sind, sich sehr gut eignet. Bekanntlich existieren von der Orthokohlensäure zwar Ester, nicht aber Salze; ebenso wenig kennt man von den Carbonsäuren Orthosalze. Unser Schluß, daß die Gruppe .OMe einen besonders großen Affinitätsbetrag zu ihrer Bindung beansprucht, läßt diese Tatsachen als etwas sehr Verständliches erscheinen. In dem hypothetischen orthokohlensauren Natriuni z. B. würden eben die vier Natrylgruppen zusammen eine größere Affinitätsmenge beanspruchen, als das Kohlenstoffatom besitzt. So kann sich also kein Orthocarbonat bilden, oder es geht, falls es bei irgend einer Reaktion intermediär entstehen sollte, unter Abspaltung von Metalloxyd sofort in ein System über, für dessen Existenz der verfügbare Affinitätsgehalt ausreicht. Für die Salze der Carbonsäuren gilt natürlich ganz das gleiche.

Eine Stütze erhalten diese Spekulationen, wenn man die Verhältnisse beim Silicium, dem nächsten Verwandten des Kohlenstoffs, zum Vergleich heranzieht. Orthosilicate sind bekannt; daraus müssen wir folgern, daß der Affinitätsgehalt des Siliciums größer ist als derjenige des Kohlenstoffs. Daß dem wirklich so ist, glaube ich vor einem Jahr gezeigt zu haben durch eine Untersuchung über das Hexaphenyl-silicoäthan, $(C_6H_5)_2Si.Si(C_6H_5)_2$. Ich fand damals

in Gemeinschaft mit G. Racky, daß dieses Äthan im Gegensatz zum Hexaphenyläthan der Kohlenstofffreie, dem assoziierten Triphenylmethyl, eine absolut beständige Verbindung ist, welcher das Dissoziationsvermögen vollkommen fehlt.

Wie in den Triarylmethylen, so ist auch in den Metallketen der dreiwertige Kohlenstoff außerordentlich reaktionsfähig. Unsre Untersuchungen in dieser Richtung sind noch zu wenig weit gediehen, als daß wir bereits heute darüber Mitteilung machen könnten. Nur eine Reaktion, die wir gefunden, möchten wir bereits jetzt mitteilen, da sie gewissermaßen einen Übergang von den Metallketen zu der zuerst bekannt gewordenen Körperklasse mit dreiwertigem Kohlenstoff, den Triarylmethylen, darstellt. Versetzt man die Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer solchen eines Triaryl-chlormethans, z. B. mit Tribiphenyl-chlormethan, so bildet sich momentan freies Tribiphenylmethyl nach folgendem Schema:



Wir ersuchen die Herren Fachgenossen, uns das Gebiet der Metallketen zur weiteren systematischen Bearbeitung für die nächste Zeit zu überlassen. Wir beabsichtigen, auch Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen zum Gegenstand einer ähnlichen Untersuchung zu machen.

374. K. A. Hofmann, K. Schumpelt und K. Ritter: Über die Oxydierbarkeit der Kohle bei mittleren Temperaturen.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1913.)

Wie kürzlich¹⁾ mitgeteilt wurde, läßt sich amorphe Kohle durch eine mit Osmiumtetroxyd aktivierte Chloratlösung schon bei Wasserbad-Temperatur zu Kohlensäure, Mellogen und Melitsäure oxydieren, wobei die Kohle eine deutliche Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit annimmt.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Beobachtung zwecks elektromotorischer Verwertung fanden wir, daß die Oxydierbarkeit der Kohlen bei mittleren Temperaturen viel größer ist als man gewöhnlich anzunehmen pflegt.

¹⁾ B. 46, 1665 [1913].