

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II

Keten in der präparativen organischen Chemie

Von Dr. G. QUADBECK

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Es wird eine Übersicht über die verschiedenen teilweise durch Katalysatoren gut steuerbaren Reaktionen von Keten gegeben.

- I. Aliphatisch oder aromatisch gebundenes OH
- II. Amine
- III. Thiol-Verbindungen
- IV. Carbonsäuren
- V. Halogen-Verbindungen
- VI. Mineralsäuren
- VII. Blausäure

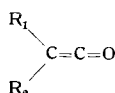
- VIII. Äther-Bindungen
- IX. Organo-Metall-Verbindungen
- X. Diazomethan
- XI. Enolisierbare Carbonyl-Verbindungen
- XII. Keten
- XIII. Anlagerung an die Carbonyl-Bindung
- XIV. C-Acetylierungen
- XV. Anlagerung an Doppelbindungen außer an $>C=O$

A. Einleitung

Unter den bekannten Acetylierungsmitteln zeichnet sich Keten $CH_2=C=O$, das innere Anhydrid der Essigsäure dadurch aus, daß es bei der Acetylierungsreaktion nach der allgemeinen Gleichung



als reine Additionsreaktion theoretisch keine Nebenprodukte bildet. Es stellt den Grundkörper einer Verbindungsklasse äußerst reaktionsfähiger Substanzen, der Ketene, dar¹⁾.



Im Gegensatz zu den disubstituierten Ketenen, z. B. Diphenylketen oder Dimethylketen ist Keten selbst nicht autoxydabel und auch sonst wesentlich weniger reaktionsfähig als diese. Immerhin reagiert es glatt bei Zimmertemperatur mit Wasser, primären Alkoholen und Aminen zu den entsprechenden Acetyl-Derivaten. Es schien daher seinen Entdeckern²⁾ ein sehr nützliches Acetylierungsmittel zu sein. Wenn dieses acetylierende Gas trotz seiner offensichtlichen Vorteile im Laboratorium zunächst nur vereinzelt Anwendung fand, so ist dies in erster Linie darauf zurückzuführen, daß mit Keten nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der Reaktionen möglich war, die mit anderen Acetylierungsmitteln glatt verlaufen. J. van Alphen^{3, 4)} stellte daher, nachdem nur wenige der von ihm versuchten Acetylierungen gelungen waren, fest, es handle sich bei Keten zwar um ein recht bequemes aber doch wenig wirksames Acetylierungsmittel.

¹⁾ H. Staudinger: Die Ketene, Stuttgart 1912.

²⁾ N. T. M. Wilshire u. A. W. Stewart, Nature [London] 75, 510 [1907]; J. Chem. Soc. [London] 91, 1938 [1907].

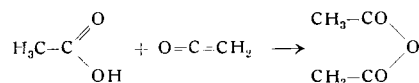
³⁾ J. van Alphen, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 43, 823 [1924].

⁴⁾ J. van Alphen, ebenda 44, 838 [1925].

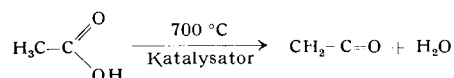
Erst seitdem man erkannte, daß in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren^{5, 6, 7)} viele Acetylierungen, die mit Keten ohne Zusätze nur sehr schlecht oder überhaupt nicht möglich waren, nicht nur glatt und mit guten Ausbeuten, sondern auch sehr spezifisch verliefen, ist Keten heute ein sehr vielseitig anwendbares Reagens in der präparativen organischen Chemie geworden.

B. Allgemeines

Reinstes Keten (Kp $-41^\circ C$, Fp $-134,6^\circ C$ ⁸⁾) ist nur bei tiefen Temperaturen ($-80^\circ C$) einigermaßen beständig und muß daher jeweils vor der Verwendung frisch hergestellt und sofort umgesetzt werden. Technisch wird Keten im großen Umfange bei der Herstellung von Essigsäureanhydrid verbraucht, das nach



aus Keten und Eisessig gebildet wird⁹⁾. Es wird hergestellt entweder durch thermische Spaltung von Essigsäure unter Zusatz geeigneter Katalysatoren (z. B. Triäthylphosphat^{10, 11)}, H_3PO_4 ¹²⁾)



⁵⁾ Ch. D. Hurd u. A. S. Roe, J. Amer. chem. Soc. 61, 3355 [1939].

⁶⁾ F. E. Küng, US-Pat. 2356459; Chem. Abstr. 39, 88 [1945].

⁷⁾ B. H. Gwynn u. E. F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 64, 2216 [1942].

⁸⁾ F. O. Rice, J. Greenberg, Ch. E. Waters u. R. E. Vollrath, ebenda 56, 1760 [1934].

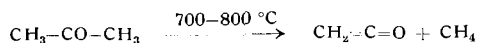
⁹⁾ Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie 6, 3. Aufl. München, Berlin 1955.

¹⁰⁾ DRP 408715 [1922]; Friedl. 14, 259 [1926].

¹¹⁾ FP 878651; Chem. Zbl. 1943 II, 953.

¹²⁾ US-Pat. 2295644; Chem. Abstr. 37, 1133 [1943].

oder durch thermische Spaltung von Aceton²⁾, das aus dem Propylen der Crackgase über iso-Propanol heute wirtschaftlich hergestellt werden kann. Diese Spaltung gelingt meist ohne Katalysator, doch setzt man bei dem technischen Verfahren, um Kohleabscheidungen zu vermeiden, heute meist S-haltige Verbindungen zu^{13, 14)}. Die Spaltung verläuft nach der Bruttogleichung

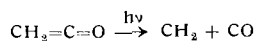


Die erste Reaktion ist für die Anwendung im Laboratorium nicht geeignet¹⁶⁾, sondern es findet in erster Linie die thermische Spaltung von Aceton Verwendung. Auch durch thermische Spaltung von Acetanhydrid^{2, 16)} oder von Diketen¹⁷⁾ läßt sich im Laboratorium Keten gewinnen, doch sind diese Verfahren weniger gebräuchlich. Bei den meisten heute verwendeten Laboratoriums-Keten-Generatoren läßt man Aceton-Dampf ohne Zusatz an einem elektrisch auf etwa 780 °C erhitzten Chrom-Nickel-Widerstandsdraht vorbeistreichen^{18, 19)}, und leitet das Keten-Methan-Gasgemisch, welches durch Ausfrieren von mitgerissenem Aceton und Polyketen in geeigneten Kühlfallen gereinigt wurde, unmittelbar in das Reaktionsgefäß.

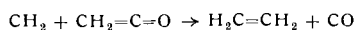
Die thermische Spaltung von Aceton ist wahrscheinlich eine freie Radikal-Kettenreaktion²⁰⁾.

- 1.) $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3 \xrightarrow{\text{Wärme}} 2 \text{CH}_3^* + \text{C=O}$
- 2.) $2 \text{CH}_3^* + 2 \text{CH}_3\text{--CO--CH}_3 \rightarrow 2 \text{CH}_4 + 2 \text{CH}_3\text{--CO--CH}_2^*$
- 3.) $2 \text{CH}_3\text{--CO--CH}_2^* \rightarrow 2 \text{CH}_3^* + 2 \text{CH}_2\text{=C=O}$

Abgesehen von der ersten Reaktion wird daher pro Aceton-Molekel je 1 Keten und 1 Methan gebildet. Bei erhöhter Temperatur und auch am Licht wird Keten in Methylen und Kohlenoxyd gespalten²¹⁾.

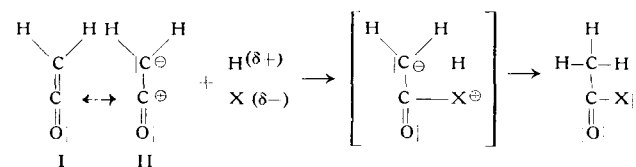


CH_2 ist kein Radikal, aber trotzdem sehr reaktionsfähig, so daß es mit überschüssigem Keten glatt reagiert.



Thermisch erzeugtes Keten ist daher immer mit Äthylen und Kohlenoxyd verunreinigt.

Die Carbonyl-Gruppe ist im Keten nicht reaktionsfähig. Es werden daher auch keine Carbonyl-Reaktionen gegeben. Phenylhydrazin²²⁾ wird ebenso wie Hydroxylamin²³⁾ N-acetyliert. Fast alle Reaktionen spielen sich daher an der C=C-Doppelbindung ab. Verbindungen, die ein Proton abgeben, werden entsprechend



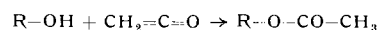
acetyliert. Von den für das reaktive Verhalten wesentlichen mesomeren Grenzstrukturen liegt im Grundzustand das Hauptgewicht bei Struktur I. Voraussetzung für eine Reaktion ist daher, daß zuerst durch Polarisierung eine Gewichtsverschiebung zugunsten der mesomeren Form II eintritt. Daher verlaufen mit Keten besonders solche Reaktionen glatt, bei denen der Reaktionspartner selbst eine polare Struktur hat und so die notwendige Polarisie-

rung des Ketens zu induzieren vermag (z. B. Carbonsäuren, Halogenwasserstoffe, Amine). Verbindungen, die eine solche Polarisierung nicht induzieren, reagieren daher im allgemeinen langsamer (sekundäre, tertiäre oder mehrwertige Alkohole). Durch Zusatz geeigneter Katalysatoren — bei Alkoholen meist starker Säuren — können aber auch solche Verbindungen mit wenig ausgeprägtem eigenem Dipolcharakter polarisiert werden und dann ihrerseits das Keten in Richtung auf die reaktionsfähigere Form polarisieren, so daß es zu einer schnellen und vollständigen Reaktion kommt.

Beim Umgang mit Keten ist stets daran zu denken, daß es sich hier um ein außerordentlich giftiges Gas handelt. Seine Toxizität entspricht etwa der von Phosgen, dem es auch im klinischen Bild der Vergiftungserscheinungen (Lungenödem) weitgehend entspricht^{24, 25)}. Undichtigkeiten in Keten-Apparaturen geben sich durch den scharfen, charakteristischen, etwas an Acetanhydrid erinnernden Geruch, der vor allem von Rauchern besonders unangenehm empfunden wird, leicht zu erkennen.

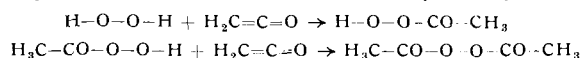
C. Reaktionen

I. Aliphatisch oder aromatisch gebundenes OH



Keten reagiert glatt mit Wasser^{2, 22)}. Trotzdem ist es nicht möglich, einen bei einer Reaktion anfallenden Keten-Überschuß etwa durch Einleiten in Wasser vollständig zu vernichten, weil die Reaktion so langsam vor sich geht, daß sogar für manche Acetylierungen Wasser als Lösungsmittel verwendet werden kann. Zusätze von Säure, Alkali oder Neutralsalzen steigern die Geschwindigkeit der Reaktion Wasser + Keten = Essigsäure erheblich.

Ähnlich wie Wasser reagiert auch H_2O_2 ²⁶⁾ mit Keten. Nur ist es hier sehr schwer, die primär gebildete Peressigsäure zu gewinnen, da Keten diese in wesentlich höherer Reaktionsgeschwindigkeit zum Diacetyl-peroxyd acetyliert.



Diacetyl-peroxyd kann auf diesem Wege in guter Ausbeute gewonnen werden.

Methanol, Äthanol und N-Propanol werden von Keten bei Zimmertemperatur glatt und ohne Katalysator acetyliert. Die Angabe von J. P. Zuckerwanik²⁷⁾ aber, daß Katalysatoren bei diesen Alkoholen die Ausbeute sogar verringern, dürfte wohl auf einem Irrtum beruhen. Vor allem bei den höheren Alkoholen bewirkt das Acetylierungsprodukt eine Hemmung der weiteren Reaktion. In einem Gemisch mit 75% Butylacetat wird n-Butanol durch Keten nicht weiter acetyliert²⁸⁾. In Anwesenheit von Wasser, Natriumacetat oder vor allem von H_2SO_4 tritt fast vollständige Acetylierung ein. Tertiärbutanol, das ohne Katalysator mit Keten nicht reagiert, wird in Anwesenheit von 0,2–0,5proz. H_2SO_4 oder p-Toluolsulfosäure mit guter Ausbeute verestert³⁾. Für die Acetylierung von Alkoholen kommen zwar vorwiegend saure Katalysatoren in Frage, doch sind daneben zuweilen auch basische Katalysatoren geeignet (Tabelle 1).

Weitere funktionelle Gruppen in der Molekel stören die Acetylierung einwertiger Alkohole bei Verwendung geeigneter Katalysatoren im allgemeinen nicht. Dagegen werden

¹³⁾ D. L. Tyler, DBP 831 839 [1952]; Chem. Zbl. 1952, 5649.

¹⁴⁾ G. M. Henderson, A. A. Moss u. G. A. Randal, Brit. Pat. 698 121; Chem. Abstr. 48, 6109 [1954].

¹⁵⁾ Ch. D. Hurd u. K. A. Martin, J. Amer. chem. Soc. 51, 3614 [1929].

¹⁶⁾ G. F. Fisher, A. F. McLean u. A. W. Schnitzer, J. org. Chem. 18, 1055 [1933].

¹⁷⁾ A. B. Böese jr., US-Pat. 2218 066; Chem. Abstr. 35, 1072 [1941].

¹⁸⁾ W. E. Hanford u. J. C. Sauer, Organic Reactions 3, New York 1946.

¹⁹⁾ G. Quadbeck, Chemie-Ing.-Techn. 24, 210 [1952].

²⁰⁾ F. O. Rice u. W. D. Wallers, J. Amer. chem. Soc. 63, 1700 [1941].

²¹⁾ T. G. Pearson, R. H. Purcell u. G. S. Saigh, J. chem. Soc. [London] 1938, 409.

²²⁾ H. Staudinger u. H. W. Klever, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 594 [1908].

²³⁾ Ch. D. Hurd u. P. B. Cochran, J. Amer. chem. Soc. 45, 515 [1923].

²⁴⁾ A. A. Wooster, C. C. Lushbaugh u. C. E. Redeman, ebenda 68, 2743 [1946].

²⁵⁾ J. F. Treon, H. E. Sigmon, K. V. Kitzmiller, F. F. Heyroth, W. J. Younker u. J. Cholak, J. ind. Hyg. toxicol. 31, 209 [1949].

²⁶⁾ J. d'Ans u. W. Frey, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1845 [1912].

²⁷⁾ J. P. Zuckerwanik u. J. A. Jermolenko, Bull. Univ. Asie Central 22, 215 [1938]; Chem. Zbl. 1940 II, 1278.

²⁸⁾ G. H. Morey, Ind. Engng. Chem. 31, 1129 [1939].

Katalysator	Hauptanwendung	Literatur
H ₂ SO ₄	Alkohole, Phenole, Hydroxy-carbonsäureester (Kohlenhydrate)	5, 24, 27, 28, 33) 34, 35, 36, 38, 39) 42, 43, 46)
p-Toluolsulfosäure	Alkohole und Phenole	5, 35, 37, 38)
Natriumacetat	Alkohole	29, 35, 39, 44)
H ₃ PO ₄ , HClO ₄	(Kohlenhydrate)	36, 37)
ZnCl ₂	(Kohlenhydrate)	33, 35, 37)
Benzolsulfosäure	(Kohlenhydrate)	33, 36)
Pyridin	(Kohlenhydrate) und Phenole	31, 39)
Chlorsulfonsäure	(Kohlenhydrate)	33)
Wasser	Alkohole	28)
KHSO ₄	Alkohole	45)
Harnstoff	Furfuryl-alkohol	45)

Tabelle 1
Katalysatoren für die Acetylierung von Hydroxyl-Gruppen

mehrwertige Alkohole oft auch in Anwesenheit von Katalysatoren nur unvollständig acetyliert. Glykol kann bei Verwendung von Natriumacetat²⁹⁾ noch vollständig acetyliert werden, während Glycerin ohne Zusatz³⁰⁾ oder auch in Anwesenheit von H₂SO₄³¹⁾ nur teilweise acetyliert wird. Versuche von *J. van Alphen*⁴⁾, Glucose mit Pyridin und Keten zu acetylieren, mißlangen. Bei Anwesenheit von H₂SO₄ und Aceton als Lösungsmittel erhielt *Ch. D. Hurd*³¹⁾ aus Glucose mit Keten nur einen unvollständig acetylierten Sirup, der sich mit Acetanhydrid nicht zur Pentaacetylglucose weiter acetylieren ließ. Ohne Katalysatorzusatz reagierten Glucose und Keten weder in Aceton noch in Dioxan miteinander. Glucose-Derivate aber, deren OH in 1-Stellung blockiert war, reagierten auch ohne Katalysator mit Keten. So wurde α -Methylglucosid in Dioxan triacetyliert und α -Methyl-6-trityl-methylglucosid in Aceton in das 2,3,4-Triacetyl-Derivat überführt. Glucose-1,2-dimethylketal konnte in gleicher Weise zum 3,4,6-Triacetyl-Derivat acetyliert werden.

Die technisch wichtigste Acetylierungs-Reaktion ist die Herstellung von Acetyl-Cellulose. Hierbei wird Cellulose in Anwesenheit starker Säuren mit Acetanhydrid bei erhöhter Temperatur acetyliert. Es lag daher nahe, hierfür Keten, das Vorprodukt der technischen Acetanhydrid-Herstellung zu verwenden. *O. Rice* und Mitarbeiter⁸⁾ konnten keinen Umsatz zwischen Keten und Cellulose beobachten. Die Patentliteratur gibt aber teilweise recht glatte Acetylierungen von Cellulose und Stärke durch Keten an. Als Lösungsmittel werden hierbei empfohlen: flüssiges SO₂³²⁾, Eisessig^{33, 34, 35)}, Acetanhydrid, Benzol und Benzin. Außer im Fall von SO₂ als Lösungsmittel werden saure Katalysatoren wie H₂SO₄, Chlorsulfonsäure, p-Toluolsulfosäure, HF, ZnCl₂ u. a. benutzt.

Bei Verwendung von Eisessig, Acetanhydrid oder wasserhaltigen Lösungsmitteln ist es durchaus möglich, daß Keten nicht mit dem betreffenden Kohlenhydrat, sondern mit dem im Lösungsmittel vorhandenen oder entstehenden Eisessig reagiert, und daß für die beobachteten Acetylierungen dann das entstandene Acetanhydrid verantwortlich ist^{36, 37)}. Zur Acetylierung mehrwertiger Alkohole und vor allem von Kohlenhydraten ist Keten nach den bisherigen Erfahrungen nur in Ausnahmefällen geeignet.

²⁹⁾ A. A. Ponomarew u. Ju. B. Issajew, J. allgem. Chemie (russ.) 20, 1079 [1950]; Chem. Zbl. 1951 I, 28.

³⁰⁾ US-Pat. 2018759; Chem. Zbl. 1936 I, 1502.

³¹⁾ Ch. D. Hurd, S. M. Cantor u. A. S. Roe, J. Amer. chem. Soc. 61, 426 [1939].

³²⁾ Brit. Pat. 378044 [1932]; Chem. Zbl. 1933 I, 701.

³³⁾ D. A. Nightingal, Brit. Pat. 237591 [1925]; Chem. Zbl. 1926 I, 1076.

³⁴⁾ E. B. Middleton, US-Pat. 1685220; Chem. Zbl. 1929 I, 143.

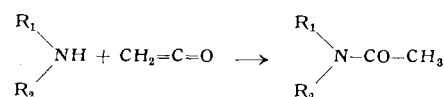
³⁵⁾ C. A. Burkhard u. E. F. Degering, Rayon Textile Monthly 23, 340 [1942]; Chem. Abstr. 37, 5612 [1943].

³⁶⁾ C. Hamalainen u. J. D. Reid, Ind. Engng. Chem. 41, 1018 [1949].

³⁷⁾ E. A. Talley u. L. T. Smith, J. org. Chem. 10, 101 [1945].

Die Reaktion von Keten mit Phenolen ist ohne Katalysator unsicher und offensichtlich von Zufälligkeiten abhängig. Neben fehlender Reaktion⁴⁾ wird 50%³⁸⁾, 65 bis 90%²⁷⁾ und 80%³⁹⁾ Umsatz beschrieben. Durch Einleiten von Keten wird siedendes Phenol⁸⁾ quantitativ acetyliert. Regelmäßig gute Ausbeuten erhält man mit H₂SO₄, p-Toluolsulfosäure oder anderen sauren Katalysatoren^{5, 38, 39)}. Phenol-carbonsäuren, vor allem Salicylsäure, reagieren glatt mit Keten, wobei man im Falle der Salicylsäure je nach Reaktionsbedingungen entweder Acetyl-salicylsäure^{4, 40)} oder das gemischte Säureanhydrid^{8, 41)} (s. unten) erhalten kann. Von den Polyphenolen werden Hydrochinon⁸⁾ und Resorcin (H₂SO₄)³⁹⁾ noch glatt acetyliert, während die Reaktion mit Phloroglucin auch in Anwesenheit von H₂SO₄ nur langsam und mit schlechter Ausbeute verläuft. Auch bei Phenolen scheint eine Häufung von OH-Gruppen ebenso wie bei den Alkoholen die Reaktionsfähigkeit gegenüber Keten herabzusetzen.

II. Amine



Besonders leicht reagiert Keten mit primären Aminen. Hierfür sind Katalysatoren nicht erforderlich^{1, 2, 47)}. Die Reaktion gelingt in vielen Fällen auch in wässriger Lösung. So konnten *M. Bergmann* und *F. Stern*^{48, 49)} Glucosamin, Anilin und eine größere Zahl von Aminosäuren mit sehr guten Ausbeuten N-acetylieren. In alkalisch-wässriger Lösung wurde Tyrosin mit 87proz. Ausbeute ON-di-acetyliert. Aminosäuren lassen sich auch noch in schwach saurer Lösung mit Keten acetylieren. Allerdings tritt unter diesen Bedingungen bei einigen (z. B. Tryptophan) bereits Racemisierung^{50, 51)} ein. Die Keten-acetylierung von Aminen ist stets dann angebracht, und jedem anderen Acetylierungs-Verfahren überlegen, wenn in der Molekel andere funktionelle Gruppen, z. B. OH enthalten sind, die nicht acetyliert werden sollen. So ist es möglich, in wässriger oder methylalkoholischer Lösung Aminoalkohole oder Aminozucker ausschließlich am Stickstoff zu acetylieren. Als Beispiele seien genannt: Colamin²⁹⁾ Serin⁴⁸⁾, p-Aminophenol⁴⁸⁾, Glucosamin⁴⁸⁾, 3-O-Methyl-D-Glucosamin⁵²⁾, Während Insulin durch Acetylieren mit Acetanhydrid völlig inaktiviert wird^{53, 54)}, konnten *H. G. Stern* und *A. White*⁵⁵⁾ mit Keten ausschließlich die Amino-Gruppen acetylieren und so zeigen, daß diese, im Gegensatz zu den bei weiterem Acetylieren auch angegriffenen OH-Gruppen, für die physiologische Wirksamkeit von Insulin nicht wesentlich sind. Auch andere Proteine lassen sich

³⁸⁾ G. DeWitt Graves, US-Pat. 2007968; Chem. Zbl. 1935 II, 3299.

³⁹⁾ R. Nodzu u. T. Isoshima, Bull. Inst. Res. Kyoto Univ. 32, 139 [1954]; Chem. Zbl. 1955, 8358.

⁴⁰⁾ D. A. Nightingal, Brit. Pat. 237574 [1925]; Chem. Zbl. 1926 I, 232.

⁴¹⁾ Russ. Pat. 66328; Chem. Abstr. 41, 2441 [1947].

⁴²⁾ G. DeWitt Graves, US-Pat. 1990483, Chem. Zbl. 1936 I, 2869.

⁴³⁾ H. V. Claborn u. L. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 61, 2727 [1939].

⁴⁴⁾ A. A. Ponomarew u. Ju. B. Issajew, J. allgem. Chemie (russ.) 22, 652 [1952]; Chem. Zbl. 1953, 2905.

⁴⁵⁾ A. A. Ponomarew u. Ju. B. Issajew, J. allgem. Chemie (russ.) 21, 1095 [1951]; Chem. Abstr. 46, 1440 [1952].

⁴⁶⁾ Ch. D. Hurd u. W. D. McPhee, J. Amer. chem. Soc. 71, 398 [1949].

⁴⁷⁾ J. Schmidlin u. M. Bergmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2821 [1910].

⁴⁸⁾ M. Bergman u. F. Stern, DRP 453577; Friedl. 16, 237 [1927].

⁴⁹⁾ M. Bergman u. F. Stern, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 437 [1930].

⁵⁰⁾ R. W. Jackson u. W. M. Cahill, J. biol. Chemistry 126, 37 [1938].

⁵¹⁾ W. M. Cahill u. J. F. Burton, ebenda 132, 161 [1940].

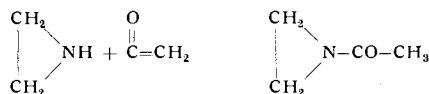
⁵²⁾ R. Kuhn, A. Gauhe u. H. H. Baer, Chem. Ber. 87, 1138 [1954].

⁵³⁾ K. Freudenberg u. W. Dirscherl, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 175, 1 [1926].

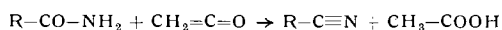
⁵⁴⁾ K. Freudenberg, W. Dirscherl u. H. Eyer, ebenda 187, 89 [1930].

⁵⁵⁾ K. G. Stern u. A. White, J. biol. Chemistry 122, 371 [1938].

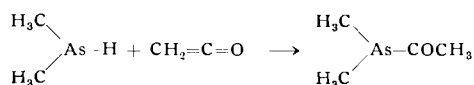
stufenweise acetylieren: Pepsin^{56, 57}), Tetanus-toxin⁵⁸), Hypophysen-Hormon⁵⁹), Casein⁶⁰), Albumin^{61, 62}). Sekundäre Amine reagieren, wenn der Stickstoff noch hinreichend basisch ist, glatt mit Keten, allerdings nicht mehr in rein wäßriger Lösung. So wird N-Methyl-anilin in verdünntem Alkohol noch mit 75proz. Ausbeute acetyliert⁴⁸), während Diphenylamin in Äther bei 0°C nur zu 33% acetyliert wird⁶³). Sehr glatt reagiert Äthylenimin unter Erhaltung des 3-Ringes mit Keten zu dem sehr reaktionsfähigen N-Acetyl-äthylenimin⁶⁴).



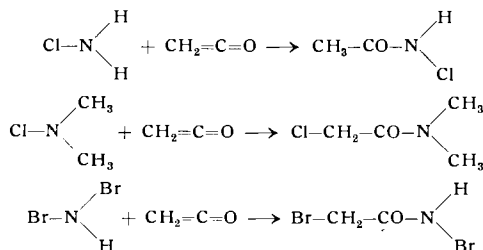
Läßt man Keten auf Amide längere Zeit und im großen Überschuß einwirken, so werden sie vor allem in Gegenwart saurer Katalysatoren wie H₂SO₄ weiteracetyliert. Acetamid läßt sich so in Diacetamid⁶⁵) und Triacetamid⁶⁶) überführen. Harnstoff wird in alkoholischer Lösung monoacetyliert, in Aceton oder Dioxan dagegen diacetyliert (mit H₂SO₄ als Katalysator). Wird ein Amid bei erhöhter Temperatur umgesetzt, so erhält man unter Wasserabspaltung das entsprechende Nitril^{6, 67}).



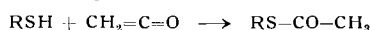
Während Ammoniak NH₃ durch Keten glatt acetyliert wird, reagiert dieses nicht mit PH₃ oder AsH₃, wohl aber mit Dimethyl-arsin, wobei in guter Ausbeute Dimethylacetarsid erhalten wird⁶⁸).



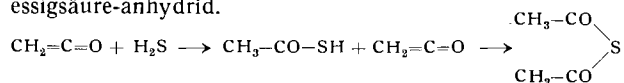
Halogensubstituierte Amine reagieren je nach Substitution verschieden⁶⁹).



III. Thiol-Verbindungen



H₂S wurde mit Keten zuerst von F. Chick und N. T. M. Wilsmore⁷⁰) umgesetzt. Diese ließen die flüssigen Komponenten aufeinander einwirken und erhielten so Thioessigsäure-anhydrid.



⁵⁶) R. M. Herriott u. J. H. Northrop, J. gen. Physiology 18, 35 [1934].

⁵⁷) R. M. Herriott, ebenda 19, 283 [1936].

⁵⁸) H. Goldie u. E. Sandor, C. R. Séances Soc. biol. Filiales 130, 1530 [1939].

⁵⁹) Ch. Li u. A. Kalman, J. Amer. chem. Soc. 68, 285 [1946].

⁶⁰) A. Schöberl u. H. Wolff, Chemie 55, 64 [1942].

⁶¹) M. P. Desnuelle u. N. Rowery, C. R. Séances 224, 235 [1947]; Biochim. et Biophys. Acta 1, 497 [1947].

⁶²) H. Fraenkel-Conrat, J. biol. Chemistry 152, 385 [1944].

⁶³) Ch. D. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 48, 291 [1926].

⁶⁴) H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. 566, 218 [1949]; DRP 735 008 [1940].

⁶⁵) D. N. Padgham u. J. B. Poya, Austr. J. Science 13, 113 [1951]; Chem. Zbl. 1952, 4597.

⁶⁶) N. W. Smirnowa, A. P. Skoldinow u. K. A. Kotscheschkow, Ber. Acad. Wiss. UdSSR 84, 737 [1952]; Chem. Zbl. 1952, 7635.

⁶⁷) H. J. Hagemeyer Jr., US-Pat. 2458373; Chem. Abstr. 43, 3836 [1949].

⁶⁸) H. Abers, W. Künzel u. W. Schuler, Chem. Ber. 85, 239 [1952].

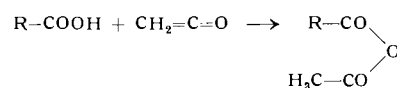
⁶⁹) G. H. Coleman, R. L. Peterson u. G. E. Goheen, J. Amer. chem. Soc. 58, 1874 [1936].

⁷⁰) F. Chick u. N. T. M. Wilsmore, Proceedings Chem. Soc. 24, 77 [1908].

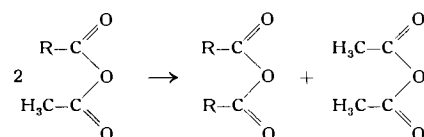
Beim Überleiten der gasförmigen Komponenten bei 100°C über einen Al₂O₃-Kontakt konnte W. W. Crouch⁷¹) in sehr guter Ausbeute Thioessigsäure erhalten, die sich durch Einleiten von Keten bei 60°C in Thioessigsäure-anhydrid überführen ließ.

Mercaptane reagieren unter geeigneten Bedingungen glatt mit Keten. Hierbei kann entweder bei tiefer Temperatur mit flüssigem Keten⁷²) oder, wenn das verwendete Mercaptan nicht zu flüchtig ist, auch bei normaler Temperatur gearbeitet werden^{73, 74, 75}). Anwendung stark saurer Katalysatoren erscheint nach den bisherigen Erfahrungen nicht vorteilhaft⁷⁴). In wäßriger Lösung bei neutraler, schwach alkalischer oder schwach saurer Reaktion reagieren Thiol-Gruppen von Aminosäuren^{76, 77}) oder von Proteinen^{61, 62}) oft recht glatt mit Keten. Die Thiol-Gruppe wird somit durch Keten wesentlich leichter als die Hydroxyl-Gruppe acetyliert, was wohl auf den stärker sauren Charakter der SH-Gruppe zurückzuführen ist.

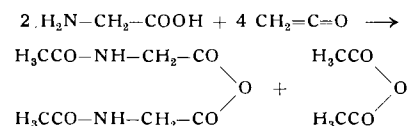
IV. Carbonsäuren



Carbonsäuren werden von Keten besonders glatt acetyliert, wobei sie durch ihren polaren Charakter die Reaktion selbst katalysieren. Wie schon erwähnt, findet diese Reaktion im großen Umfange Anwendung bei der Herstellung von Essigsäureanhydrid⁷⁸). Mit anderen Carbonsäuren werden bei dieser Reaktion gemischte Säureanhydride⁷⁹) gebildet. Diese gehen, vor allem wenn R wesentlich größer als CH₃ ist, spontan oder noch besser bei erhöhter Temperatur in die symmetrischen Anhydride über.



Die Reaktion wird, wenn die zu acetylierende Säure flüssig ist, meist ohne Lösungsmittel vorgenommen^{85, 81}). Nicht flüssige Säuren werden entweder in Äther^{79, 80, 82}), Aceton⁸²) oder Benzol^{80, 84}) gelöst. Die Reaktionstemperatur scheint für diese Reaktion nicht sehr wesentlich zu sein. Neben Eiskühlung⁸¹) werden Temperaturen von 20°C⁸²) bis zu 90°C⁸⁴) angegeben. Zusätzliche Katalysatoren sind für diese Reaktion nicht erforderlich. Bei Hydroxy-carbonsäuren wird durch Keten meist zuerst die Hydroxyl- und erst dann die Carboxyl-Gruppe acetyliert. Auch Aminosäuren können in die N-Acetyl-aminosäureanhydride überführt werden⁸³).



⁷¹) W. W. Crouch, US-Pat. 2639293; Chem. Abstr. 48, 3387 [1954].

⁷²) Ch. D. Hurd u. J. W. Williams, J. Amer. chem. Soc. 58, 962 [1936].

⁷³) W. W. Crouch, US-Pat. 2509483; Chem. Abstr. 44, 10730 [1950].

⁷⁴) R. E. Dunbar u. A. N. Bolstad, J. Amer. chem. Soc. 77, 4672 [1955].

⁷⁵) R. Kuhn u. G. Quadbeck, Chem. Ber. 84, 844 [1951].

⁷⁶) A. Neuberger, Biochem. J. 32, 1452 [1938].

⁷⁷) J. J. Perez u. G. Sandor, Bull. Soc. Chim. biol. 33, 149 [1940].

⁷⁸) D. A. Nightingal, Brit. Pat. 237573 [1925]; Chem. Zbl. 1926 I, 228.

⁷⁹) Ch. D. Hurd u. M. F. Dull, J. Amer. chem. Soc. 54, 3427 [1932].

⁸⁰) R. E. Dunbar u. F. C. Garven, Proc. North Dakota Acad. Science 3, 24 [1949]; Chem. Abstr. 44, 5313 [1950].

⁸¹) J. W. Williams u. J. A. Krynlitsky, Org. Syntheses 21, 13 [1941].

⁸²) A. H. Gleason, US-Pat. 2178752; Chem. Zbl. 1940 I, 1566.

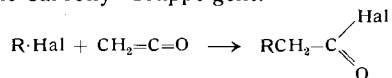
⁸³) P. J. Wieszewich, US-Pat. 2236125; Chem. Zbl. 1941 II, 3244.

Das gemischte Anhydrid mit Ameisensäure^{5, 80, 84)} ist beständig und läßt sich gut destillieren. Es reagiert mit Amino-Gruppen, wobei fast ausschließlich Formyl-Derivate entstehen, so daß es sich als bequemes und brauchbares Formylierungsmittel sehr bewährt. Zuweilen kann man auch so formylieren, daß man das Amin in Ameisensäure löst und Keten einleitet. In den meisten übrigen Fällen reagieren die gemischten Säureanhydride bevorzugt mit der niedermolekularen Säurekomponente. Das gemischte Säureanhydrid mit Chloressigsäure reagiert je nach Lösungsmittel bevorzugt mit dem einen oder anderen Säurerest. So erhält man beim Umsatz mit Anilin in Benzol 86% Chloracetyl-Derivat, in Aceton/Wasser 72% Halogen-freies Acetanilid, und nur wenig Chlor-Derivat⁸⁵⁾.

Da die Reaktion zwischen Keten und Carbonsäuren meist glatt und mit sehr guten Ausbeuten verläuft, ist dieses Verfahren besonders gut geeignet für die Herstellung von Säureanhydriden, die auf anderem Wege oft nur sehr umständlich herzustellen sind.

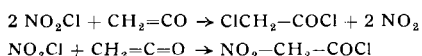
V. Halogen-Verbindungen

Verbindungen mit reaktionsfähigen Halogenen reagieren unter scheinbarem „Einschieben“ des Keten-Restes zwischen Halogen und Restmolekel, wobei das Halogen meistens an die Carbonyl-Gruppe geht.

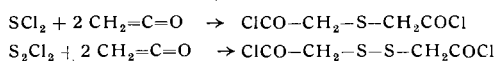


Halogenwasserstoffe reagieren glatt zu den entsprechenden Acetylhalogeniden⁷⁰⁾, besonders glatt in der Gasphase an aktiver Kohle oder Silicagel bei etwa 100 °C⁸⁶⁾.

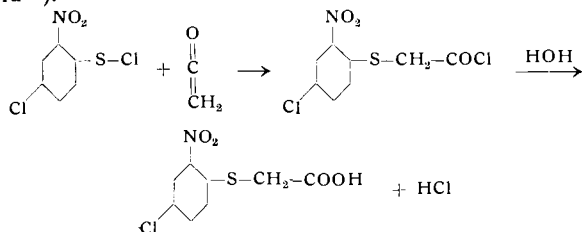
Elementares Brom bildet Bromacetyl bromid⁸²⁾. Während Nitrosylchlorid ausschließlich Chloracetylchlorid gibt⁸⁷⁾, reagiert Nitrylchlorid unter Bildung von Chloracetylchlorid und kleinen Mengen Nitroacetylchlorid (Kp 68 °C/12 mm Hg)⁸⁸⁾.



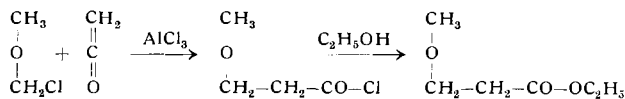
An Schwefel gebundenes Halogen tritt bei der Reaktion mit Keten an den Carbonyl-Kohlenstoff.



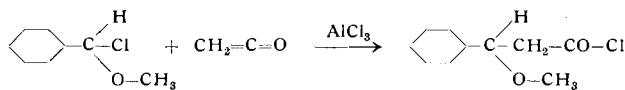
Beide Reaktionen kann man bei -20 °C in Tetrachlorkohlenstoff vornehmen⁸⁹⁾. Ebenso reagiert 2-Nitro-4-chlorphenyl-sulfonylchlorid mit Keten glatt und mit guter Ausbeute zu 2-Nitro-4-chlorphenyl-mercaptoacetylchlorid⁹⁰⁾.



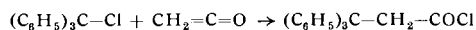
In Anwesenheit von AlCl_3 oder anderen *Friedel-Crafts*-Katalysatoren setzt sich Keten auch mit C-gebundenem Halogen um⁹¹⁾.



Im allgemeinen reagieren nur solche Halogen-Verbindungen, bei denen das Halogen an einen Kohlenstoff gebunden ist, der gleichzeitig auch eine Äther-Gruppe trägt.

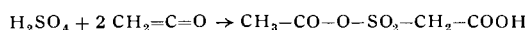


Triphenylchlormethan reagiert in Nitrobenzol als Lösungsmittel auch ohne Katalysator⁹²⁾.

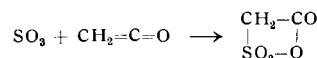


VI. Mineralsäuren

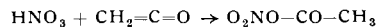
Durch Einleiten von Keten in wasserfreie Schwefelsäure erhält man Acetylsulfoessigsäure⁹³⁾.



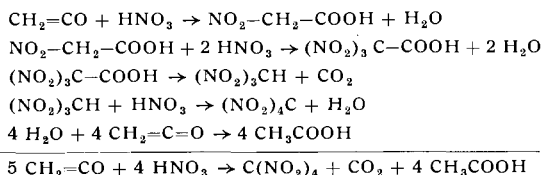
Trägt man SO_3 unter kräftigem Rühren in eine auf 15 °C gekühlte Mischung von Dioxan und Äthylchlorid ein und gast gleichzeitig Keten ein, so erhält man Sulfoessigsäureanhydrid⁹⁴⁾.



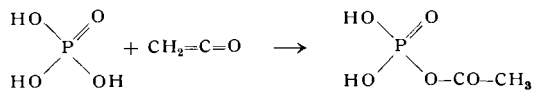
Mit rauchender Salpetersäure reagiert Keten in der Kälte in wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Methylchlorid) zu Acetylnitrat⁹⁵⁾.



Wird Keten ohne Lösungsmittel unter Eiskühlung in rauchende Salpetersäure eingeleitet, so erhält man in guter Ausbeute Tetranitromethan⁹⁶⁾.



Schon 1932 hatten *Ch. D. Hurd* und *M. F. Dull*⁷⁹⁾ beobachtet, daß Keten von Phosphorsäure absorbiert wurde. Ausgehend von dieser Beobachtung konnte *R. Bentley* durch Einleiten von Keten in 85proz. Phosphorsäure in Äther unter Eiskühlung das auf anderem Wege wesentlich schwerer zugängliche Acetylphosphat⁹⁷⁾ erhalten.



VII. Cyanwasserstoff

Schon kurz nach der erstmaligen Synthese von Keten versuchten *F. Chick* und *N. T. M. Wilshire*⁷⁰⁾ Blausäure mit Keten umzusetzen. Sie beobachteten zwar eine Reaktion, konnten aber kein Acetylcyanid bekommen. Durch Verwendung schwach basischer Katalysatoren (z. B. Diäthylamin) gelang es zuerst *H. Vollmann*, *F. Schloffer* und *W. Ostrowski*⁹⁸⁾, bei tiefer Temperatur HCN mit Keten

⁸⁴⁾ G. DeWitt Graves, US-Pat. 2135709; Chem. Zbl. 1939 I, 796.

⁸⁵⁾ A. R. Emery u. V. Gold, J. Chem. Soc. [London] 1950, 1443.

⁸⁶⁾ W. Eschenbach, DRP 638441; Chem. Zbl. 1937 I, 2023.

⁸⁷⁾ S. Deakin u. N. T. M. Wilshire, J. Chem. Soc. [London] 97, 1977 [1910].

⁸⁸⁾ W. Steinkopf u. M. Kühnel, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1323 [1942].

⁸⁹⁾ D. Harmann u. C. W. Smith, Brit. Pat. 670130; Chem. Abstr. 47, 5430 [1953].

⁹⁰⁾ A. Roe u. J. W. McGeehee, J. Amer. chem. Soc. 70, 1662 [1948].

⁹¹⁾ H. P. Staudinger u. K. H. W. Türck, Brit. Pat. 539163; Chem. Abstr. 36, 3509 [1942].

⁹²⁾ A. T. Blomquist, R. W. Holley u. O. J. Sweeting, J. Amer. chem. Soc. 69, 2356 [1947].

⁹³⁾ T. F. Doumani u. J. F. Cuneo, US-Pat. 2411823; Chem. Abstr. 47, 1234 [1947].

⁹⁴⁾ C. W. Smith, US-Pat. 2566810; Chem. Abstr. 46, 2576 [1952].

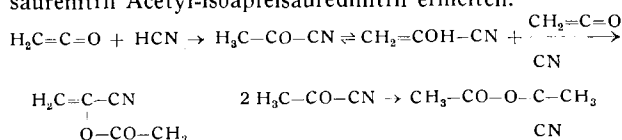
⁹⁵⁾ M. Reuter, DBP 849405; Chem. Zbl. 1953, 1243.

⁹⁶⁾ G. Darzens u. G. Lévy, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. Paris 229, 1081 [1949].

⁹⁷⁾ R. Bentley, J. Amer. chem. Soc. 70, 2183 [1948].

⁹⁸⁾ H. Vollmann, F. Schloffer u. W. Ostrowski, DRP 736504 [1943]; Chem. Zbl. 1943 II, 2008.

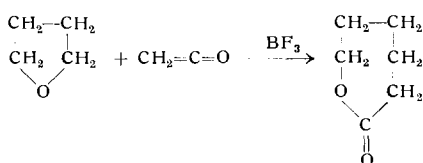
zur Reaktion zu bringen, wobei sie neben Acet-oxyacrylsäurenitril Acetyl-isoäpfelsäuredinitril erhielten.



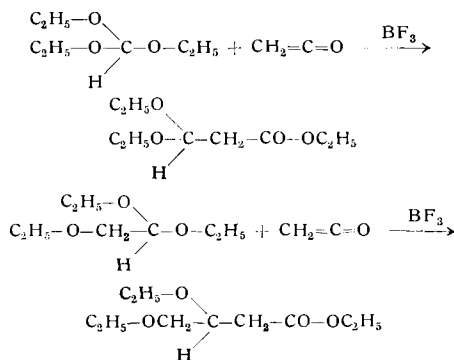
Läßt man die Reaktion in Acetanhydrid verlaufen, so wird Acet-oxyacrylsäurenitril allein erhalten⁹⁹). Als bester Katalysator für diese Reaktion wurde Natriumacetat unter Verwendung von Äther oder Dioxan als Lösungsmittel ermittelt. In Abwesenheit eines solchen entsteht vorwiegend Diketen¹⁰⁰). Neuere Verfahren verwenden für diese Reaktion Temperaturen von 300–400 °C, wobei je nach dem angewandten Katalysator Brenztraubensäurenitril¹⁰¹) oder Acetyl-isoäpfelsäuredinitril^{102, 103}) erhalten wird.

VIII. Äther-Bindungen

In Gegenwart von Bortrifluorid reagiert Keten auch mit besonders reaktionsfähigen Äther-Bindungen. So kann man aus Tetrahydrofuran ϵ -Caprolacton erhalten¹⁰⁴).

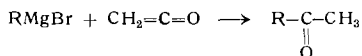


Orthoameisensäure-äthylester reagiert unter Eintritt von Keten zwischen einen Sauerstoff und den Kohlenstoff des Säurerestes¹⁰⁵). Analog können Acetale reagieren^{106, 107}).

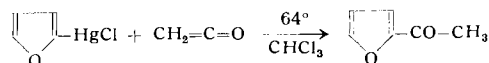


IX. Organometall-Verbindungen

Mit Grignard-Verbindungen reagiert Keten zu den entsprechenden Ketonen^{108, 109, 110}).



Analog wurde Keten mit Halogenquecksilber^{111, 112}) und Halogencadmium-Verbindungen umgesetzt¹¹³).

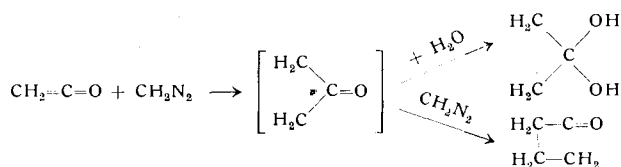


Die Ausbeuten sind bei allen diesen Reaktionen meist nicht höher als 30 %.

Die Verwendung von Keten bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion war bisher wenig erfolgreich. Es wurden meist nur unreine Produkte in geringen Ausbeuten erhalten^{114–117}). Da die *Friedel-Crafts*-Reaktion mit Acetanhydrid reinere Produkte und bessere Ausbeuten liefert, ist die Anwendung von Keten für diese Reaktion bisher noch ohne präparative Bedeutung.

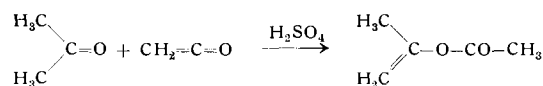
X. Diazomethan

Diazomethan bildet mit Keten Cyclopropanon, das sich, wenn man in Anwesenheit von Wasser arbeitet, als Hydrat oder in Anwesenheit von Alkohol als Halbacetal gewinnen läßt¹¹⁸). Beim Arbeiten in wasserfreiem Medium und im Überschuß von Diazomethan tritt Ringerweiterung zu Cyclobutanon ein^{118–120}). Dieses kann so in guter Ausbeute erhalten werden.



XI. Enolisierbare Carbonyl-Verbindungen

Carbonyl-Verbindungen, deren CO-Gruppe enolisierbar ist, bilden in Anwesenheit vorwiegend saurer Katalysatoren mit Keten Enolacetate^{7, 100, 121–124}).



Für diese Reaktionen sind außer Schwefelsäure Halogensulfosäure^{125–127}), Sulfamidsäuren ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$)¹²⁵), Alkylsulfosäuren, Sulfoessigsäure¹²⁶), H_3PO_4)¹²⁷) und Phosphor-oxychlorid als Katalysatoren wirksam. Besonders hohe Ausbeuten an Isopropenylacetat erhält man durch Ketenisieren von Aceton in Gegenwart von Acetyl-sulfoessigsäure⁹³) bei etwa 60 °C. Durch Sulfurieren von mit konzentrierter Schwefelsäure verkohltem organischen Material wie Sägemehl, Kokosfasern, Sulfitablauge u. a. erhält man Katalysatoren, die ebenfalls zur Herstellung von Enolacetaten geeignet sind¹²⁹). Diese haben den Vorteil, daß sie nach beendeter Reaktion durch einfache Fil-

¹¹⁴) Ch. D. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 47, 2777 [1925].

¹¹⁵) K. Packendorff, N. D. Zelinsky u. L. Leder-Packendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1069 [1933].

¹¹⁶) J. W. Williams u. J. M. Osborn, J. Amer. chem. Soc. 61, 3438 [1939].

¹¹⁷) B. N. Daschkewitsch, J. allgem. Chemie (russ.) 16, 739 [1946]; Chem. Abstr. 41, 1217 [1947].

¹¹⁸) P. Lipp, J. Buchkremer u. H. Seeles, Liebigs Ann. Chem. 499, 1 [1932].

¹¹⁹) P. Lipp u. R. Köster, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2823 [1931].

¹²⁰) S. Kaarsemaker u. J. Coops, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 70, 1033 [1951].

¹²¹) B. H. Gwynn u. E. F. Degering, US-Pat. 2383965; Chem. Abstr. 40, 346 [1946].

¹²²) B. H. Gwynn, Canad. Pat. 465721; Chem. Zbl. 1951 I, 250.

¹²³) B. H. Gwynn u. E. F. Degering, US-Pat. 2418708; Chem. Zbl. 1947, 1238.

¹²⁴) J. A. Spence u. E. F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 66, 1624 [1944].

¹²⁵) J. A. Spence u. E. F. Degering, US-Pat. 2407301; Chem. Zbl. 1947, 927; E. F. Degering, US-Pat. 2446655; C. A. 43, 7505 [1949].

¹²⁶) F. G. Young, US-Pat. 2461016; Chem. Zbl. 1950 I, 1034.

¹²⁷) A. W. Agett, US-Pat. 2421976; Chem. Abstr. 41, 6279 [1947].

¹²⁸) H. J. Hagemeyer u. D. C. Hull, Ind. Engng. Chem. 41, 2920 [1949].

¹²⁹) F. G. Young, US-Pat. 2511423; Chem. Abstr. 44, 9980 [1950].

⁹⁹) F. Johnston u. L. W. Newton, US-Pat. 2395930; Chem. Abstr. 40, 4078 [1946].

¹⁰⁰) H. J. Hagemeyer jr., Ind. Engng. Chemistry 41, 765 [1949].

¹⁰¹) G. C. Ray, US-Pat. 2396201; Chem. Abstr. 40, 4078 [1946].

¹⁰²) A. E. Ardis u. F. D. Stewart, DBP 849549; Chem. Zbl. 1953, 918.

¹⁰³) F. D. Stewart, US-Pat. 2596826; Chem. Abstr. 47, 1732 [1953].

¹⁰⁴) W. E. Grigsby, US-Pat. 2443451; Chem. Abstr. 42, 7324 [1948].

¹⁰⁵) W. F. Gresham, US-Pat. 2449471; Chem. Zbl. 1949 II, 592.

¹⁰⁶) R. B. Brooks, US-Pat. 2449447; Chem. Zbl. 1949 II, 1021.

¹⁰⁷) W. F. Gresham, US-Pat. 2504407; Chem. Zbl. 1951 I, 250.

¹⁰⁸) Ch. D. Hurd, A. D. Sweet u. Ch. L. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 55, 335 [1933].

¹⁰⁹) B. N. Daschkewitsch, Chem. J. allgem. Chemie (russ.) 8, 779 [1938]; Chem. Zbl. 1939 II, 1277.

¹¹⁰) B. N. Daschkewitsch, Chem. J. allgem. Chemie (russ.) Ser. A. 18, 205 [1948]; Chem. Abstr. 42, 7244 [1948].

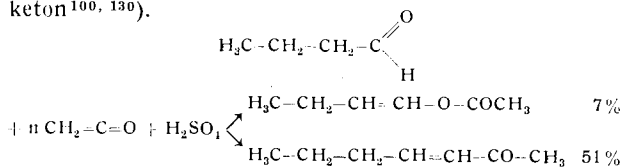
¹¹¹) H. Gilman, B. L. Wooley u. G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 55, 2609 [1933].

¹¹²) W. J. Chute, W. M. Orchard u. G. F. Wright, J. org. Chemistry 6, 157 [1941].

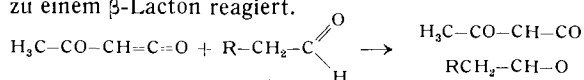
¹¹³) H. Gilman u. J. F. Nelson, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 518 [1936].

tration aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können und nicht wie die anderen Katalysatoren durch Alkali-Behandlung zerstört werden müssen.

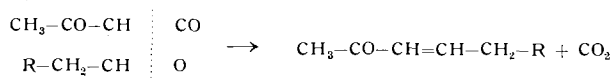
Enolacetate werden auch von Aldehyden gegeben. Allerdings erhält man bei diesen mit zunehmender Kettenlänge höhere Anteile an Nebenprodukten. So ergibt die Ketenisierung von Butyraldehyd nur 7% des zu erwartenden 1-Butenol-acetat gegenüber 51% Methylpentenylketon^{100, 130}).



Die gleichen ungesättigten Ketone kann man auch aus Aldehyden in Abwesenheit eines Katalysators mit Keten oder in besserer Ausbeute mit Diketen erhalten. Man kann daher annehmen, daß immer, wenn solche ungesättigte Ketone aus Aldehyden + Keten gebildet werden, hierbei primär Diketen entsteht und dieses dann mit dem Aldehyd zu einem β -Lacton reagiert.

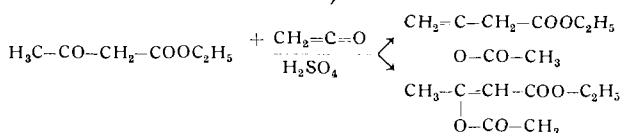


Dieses β -Lacton verliert unter den angewandten Reaktionsbedingungen CO_2 und geht so in ein ungesättigtes Keton über.

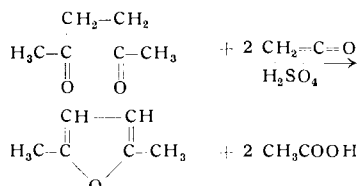


Mit Ketonen wurde bisher keine entsprechende Reaktion beobachtet.

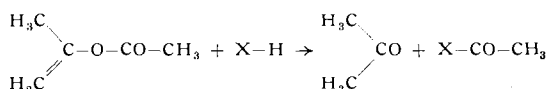
Diketone^{100, 125, 131, 132}) und Ketocarbonsäureester bilden ebenfalls Enolacetate¹³²).



Acetonylacetone reagiert heftig mit Keten wobei allerdings kein Enolacetat erhalten wird, sondern unter Ring-schluß Dimethylfuran gebildet wird¹³²).



Die größte präparative Bedeutung kommt unter den Enolacetaten bisher dem aus Aceton gut erhältlichen Isopropenylacetat zu. Dieses kann als ein stabilisiertes Keten angesehen werden, da es durch Erwärmen in Anwesenheit von H_2SO_4 sich glatt in die beiden Ausgangskomponenten unter Einstellung eines Gleichgewichtes spalten läßt. Es ist daher ein sehr bequemes und vielseitig anwendbares Acetylierungsmittel¹²⁸). Um eine Substanz mit Isopropenylacetat zu acetylieren, löst man sie in diesem und destilliert nach Zugabe von einem Tropfen H_2SO_4 das bei der Reaktion gebildete Aceton ab.



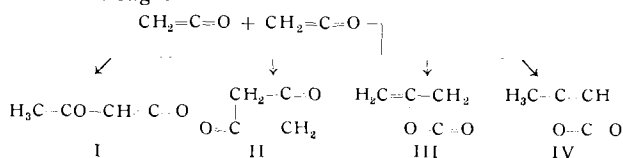
¹³⁰) D. C. Hull u. A. H. Agett, US-Pat. 2422679; Chem. Zbl. 1948 11, 657.

¹³¹) Brit. Pat. 605471; Chem. Abstr. 43, 1436 [1949].

¹³²) Ch. D. Hurd, O. E. Edwards u. I. R. Roach, J. Amer. chem. Soc. 66, 2013 [1944].

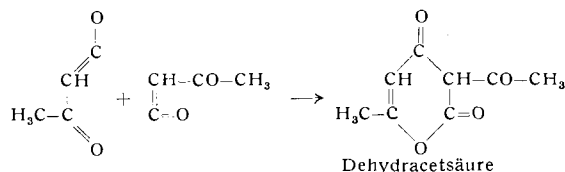
XII. Keten

Sehr leicht reagiert Keten mit sich selbst unter Dimerisierung⁷⁰). Für Diketen kommen 4 verschiedene Strukturen in Frage:



Für alle 4 angeführten Strukturen lassen sich Argumente anführen. Auf Grund des chemischen und optischen Verhaltens muß aber heute geschlossen werden, daß an einem etwaigen Gleichgewicht die Struktur III bevorzugt beteiligt ist^{18, 133}).

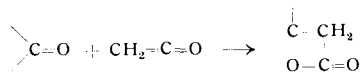
Diketen erhält man im Laboratorium am besten durch Einleiten von Keten in tiefgekühltes Aceton. Bei dem heute technisch meist angewandten Verfahren wird Keten bei einer Temperatur von 40–50°C in Diketen eingeleitet und die bei der Reaktion auftretende Temperatur ständig abgeleitet¹³⁴). So werden Ausbeuten von 90–95% an Diketen erhalten. Als Mittel zum Acetoacetylieren ist Diketen außerordentlich vielseitig anwendbar (A. B. Boese jr.¹³⁵). Da Diketen sehr leicht aus Keten gebildet wird, erhält man vor allem bei langsam verlaufenden Ketenisierungen immer etwas Diketen als Nebenprodukt. Da dieses sich leicht zu Dehydracetsäure polymerisiert, kann man oft bei solchen langsam verlaufenden Reaktionen Dehydracetsäure in schönen Kristallen (Fp 109°C) isolieren.



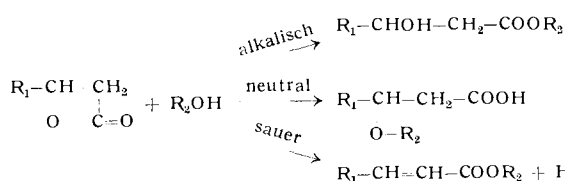
Durch ihren intensiv süßen Geschmack kann Dehydracetsäure aber leicht erkannt werden.

XIII. Anlagerung an die Carbonyl-Bindung

In Anwesenheit geeigneter Katalysatoren bilden Carbonyl-Verbindungen mit Keten β -Lactone.



Diese β -Lactone können als solche gewonnen werden und dann zu β -substituierten Propionsäure-Derivaten umgesetzt werden, wobei man durch die Reaktionsbedingungen verschiedenartige Produkte erhalten kann. Als Beispiel sei die Alkoholyse eines β -Lactons angeführt.



Wegen weiterer Reaktionen der β -Lactone sei auf die Arbeiten von T. L. Gresham und Mitarbeitern^{136–139}) sowie

¹³³) A. T. Blomquist u. F. H. Baldwin, J. Amer. chem. Soc. 70, 29 [1948].

¹³⁴) M. Mugdan u. J. Sixt, Brit. Pat. 498280; Chem. Zbl. 1939 I, 3257.

¹³⁵) A. B. Boese jr., Ind. Engng. Chem. 32, 16 [1940].

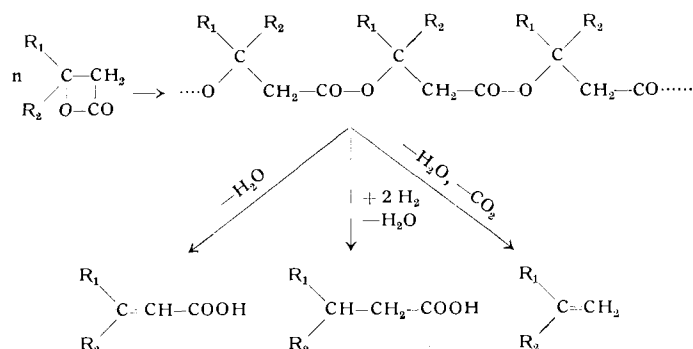
¹³⁶) T. L. Gresham, J. E. Jansen u. F. W. Shaver, J. Amer. chem. Soc. 70, 998 [1948].

¹³⁷) T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver u. J. T. Gregory, J. Amer. chem. Soc. 70, 999 [1948].

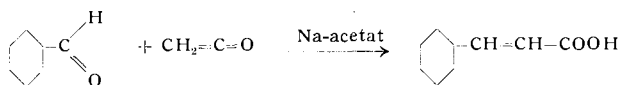
¹³⁸) T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bankert, W. L. Beears u. M. G. Prendergast, ebenda 71, 661 [1949].

¹³⁹) T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver u. R. A. Bankert, ebenda 71, 2807 [1949].

auf die Zusammenfassung von H. E. Zaugg¹⁴⁰⁾ verwiesen. Man kann β -Lactone im gleichen Reaktionsgang, ohne sie rein zu gewinnen, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, auch zu Polyestern polymerisieren und diese dann entweder durch Kochen mit Säuren zu ungesättigten Carbonsäuren gleichzeitig verseifen und dehydratisieren sie zu Carbonsäuren hydrieren oder zu Äthylen-Derivaten decarboxylieren und dehydratisieren.



Für die Bildung der β -Lactone ist eine Vielzahl von Katalysatoren bisher beschrieben worden. Neben Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ wie BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 ¹⁴²⁻¹⁴⁹⁾, die als Äther-Komplexe angewandt werden, finden Chloride von Fe, Sn, Ti, Hg^{141, 142, 150)}, Uranylchlorid, Uranylnitrat¹⁵¹⁾, Zinknitrat, Zinkrhodanid¹⁵²⁾, Borsäure und Borsäureester^{153, 154)}, Oxyde von Aluminium, Zirkon, Thorium und Bor¹⁴⁵⁾, Perchlorate¹⁵²⁾, Säure-aktivierte Tone¹⁵⁵⁾, Zn-Ni-Ba-Cu-Hg-Salze organischer Carbonsäuren^{156, 157)}, Metallfluorborate¹⁵⁸⁾, Difluorphosphate¹⁵⁹⁾ und Alkylester der o- und der m-Phosphorsäure Verwendung¹⁶⁰⁾. Außer diesen sind noch organische Peroxyde¹⁶¹⁾, Alkali- und Erdalkaliacetate¹⁶²⁻¹⁶⁴⁾ als Katalysatoren geeignet. Bei den basischen Katalysatoren verläuft die Reaktion wahrscheinlich nur zum kleinen Teil über β -Lactone, während die Hauptreaktion entsprechend einer Perkinschen Reaktion direkt zur ungesättigten Carbonsäure führt¹⁶²⁾.



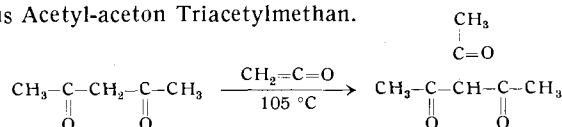
Die Ausbeuten bei der β -Lacton-Bildung werden außer durch den Katalysator auch noch von den übrigen Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Temperatur mitbeeinflusst. Keten kann mit einem Aldehyd zum β -Lacton in Äther, Aceton oder am besten in dem zu synthetisieren-

den β -Lacton als Lösungsmittel^{145, 152)} umgesetzt werden. Die Ketenisierung von Ketonen zu β -Lactonen nimmt man am besten ohne Lösungsmittel vor. Die Reaktionstemperatur muß unter 20–25 °C gehalten werden, da sich andernfalls das gebildete β -Lacton zu Polyestern polymerisiert.

Wenn das β -Lacton nicht rein gewonnen werden soll, kann man die Reaktion auch bei erhöhter Temperatur vornehmen. Man erhält dann niedermolekulare Polyester, die sich leichter und mit besseren Ausbeuten depolymerisieren lassen. Depolymerisiert wird zweckmäßigerweise mit 20–50proz. Schwefelsäure, p-Toluolsulfosäure oder wenn ein Ester erwünscht ist, mit dem entsprechenden Alkylsulfat¹⁶⁵⁾. β -Lactone werden grundsätzlich mit allen Carbonyl-Verbindungen gebildet, so daß auch Diketone und Ketocarbonsäuren in gleicher Weise mit Keten reagieren. Allerdings ist es in den meisten Fällen schwierig, die reinen β -Lactone zu isolieren. Dies ist bisher nur bei sieben β -Lactonen gelungen¹³⁶⁾. Endprodukte sind daher in den meisten Fällen ungesättigte Carbonsäuren. Man kann so aus Ketocarbonsäure-estern Dicarbonsäuren und aus Diketonen entweder Ketocarbonsäuren oder über ein Di-lacton Dicarbonsäuren erhalten^{144, 149)}.

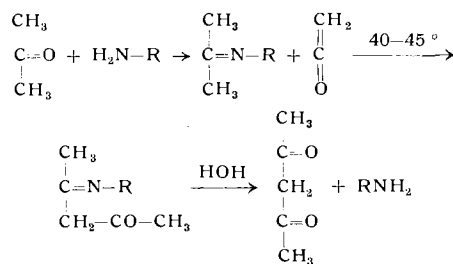
XIV. C-Acetylierungen

In Abwesenheit eines der obigen Katalysatoren werden β -Diketone oder Keto-ester am reaktionsfähigen Kohlenstoff-Atom acetyliert¹⁶⁶⁾. Man erhält so in 80% Ausbeute aus Acetyl-aceton Triacetylmethan.

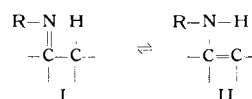


Zuweilen sind auch Katalysatoren bei dieser Reaktion wirksam. Als solche werden empfohlen: SeO_2 ¹⁶⁶⁾, Metalle und Metalloxyde der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems, vor allem metallisches Magnesium¹⁶⁷⁾ oder organische Peroxyde¹⁶⁸⁾.

Werden Ketone mit einem Amin zur Schiff'schen Base umgesetzt, so läßt sich das der Ketimino-Gruppe benachbarte C-Atom mit Keten acetylieren. Ein Katalysator ist hierbei nicht erforderlich; zuweilen wird die Reaktion aber durch AlCl_3 , BF_3 oder ZnCl_2 gefördert^{169, 170, 171)}. Durch Verseifen der Ketimino-Gruppe werden so β -Diketone erhalten.



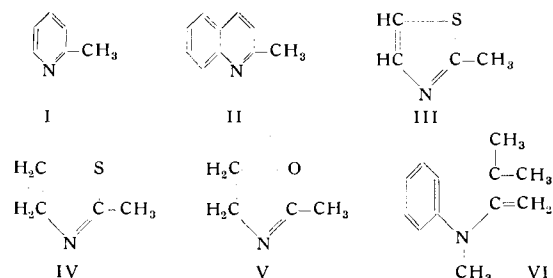
Vermutlich lagert sich Keten dabei an die C=C-Doppelbindung der tautomeren Form II an.



- ¹⁴⁰⁾ H. E. Zaugg, Org. Reactions 8, 365 [1954].
¹⁴¹⁾ A. B. Boese jr., US-Pat. 2382464; Chem. Abstr. 40, 1867 [1946].
¹⁴²⁾ Th. R. Steadman, US-Pat. 2424589; Chem. Abstr. 41, 7413 [1947].
¹⁴³⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2250132; Chem. Abstr. 43, 1056 [1949].
¹⁴⁴⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2456503; Chem. Abstr. 43, 2635 [1949].
¹⁴⁵⁾ I. R. Caldwell u. H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2462357; Chem. Zbl. 1949 II, 915.
¹⁴⁶⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2478388; Chem. Abstr. 44, 1133 [1950].
¹⁴⁷⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2481742; Chem. Abstr. 44, 4504 [1950].
¹⁴⁸⁾ A. B. Boese jr., US-Pat. 2484067; Chem. Abstr. 44, 1529 [1950].
¹⁴⁹⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2496791; Chem. Abstr. 44, 4026 [1950].
¹⁵⁰⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2450134; Chem. Abstr. 43, 1056 [1949].
¹⁵¹⁾ I. R. Caldwell, US-Pat. 2585223; Chem. Abstr. 46, 8672 [1952].
¹⁵²⁾ R. I. Caldwell, US-Pat. 2450116; Chem. Abstr. 43, 1055 [1949].
¹⁵³⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2469110; Chem. Abstr. 43, 5414 [1949].
¹⁵⁴⁾ H. J. Hagemeyer jr. u. D. C. Cooper, US-Pat. 2469690; Chem. Zbl. 1950 I, 1531.
¹⁵⁵⁾ F. G. Young u. J. T. Fitzpatrick, US-Pat. 2580714; Chem. Abstr. 46, 8147 [1952].
¹⁵⁶⁾ I. R. Caldwell, US-Pat. appl. 252194; Chem. Abstr. 48, 12169 [1954].
¹⁵⁷⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2466420; Chem. Abstr. 43, 5037 [1949].
¹⁵⁸⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2450133; Chem. Abstr. 43, 1056 [1949].
¹⁵⁹⁾ I. R. Caldwell, US-Pat. 2518662; Chem. Zbl. 1951 II, 746.
¹⁶⁰⁾ H. J. Hagemeyer jr., US-Pat. 2450131; Chem. Abstr. 43, 1056 [1949].
¹⁶¹⁾ B. Barnett, US-Pat. 2513615; Chem. Zbl. 1951 I, 1938.
¹⁶²⁾ Ch. D. Hurd u. Ch. L. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 55, 275 [1933].
¹⁶³⁾ Brit. Pat. 668569 [1949]; Chem. Zbl. 1953, 2519.
¹⁶⁴⁾ B. P. Geyer u. S. A. Ballard, DBP 828245; Chem. Zbl. 1952, 6605.

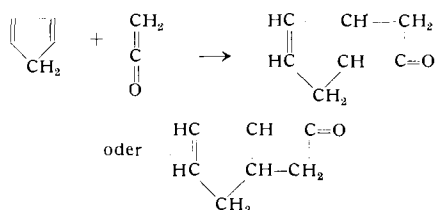
- ¹⁶⁵⁾ T. L. Gresham u. F. W. Shaver, US-Pat. 2449995; Chem. Abstr. 46, 155 [1949].
¹⁶⁶⁾ J. A. Spence u. E. F. Degering, US-Pat. 2417381; Chem. Zbl. 5078 1948 II, 1343.
¹⁶⁷⁾ A. B. Boese jr., US-Pat. 2432499; Chem. Abstr. 42, 2615 [1948].
¹⁶⁸⁾ D. S. Melstrom u. R. T. Holm, US-Pat. 2569132; Chem. Abstr. 46, 5078 [1952].
¹⁶⁹⁾ V. E. Hauray, L. Cerrito u. S. A. Ballard, US-Pat. 2418173; Chem. Abstr. 41, 4510 [1947].
¹⁷⁰⁾ Brit. Pat. 638091; Chem. Abstr. 44, 9476 [1950].
¹⁷¹⁾ V. E. Hauray u. S. A. Ballard, Franz. Pat. 951655; Chem. Zbl. 1950 II, 1876.

Hierfür spricht die Tatsache, daß Verbindungen mit der $-N=C-C$ -Gruppierung nur dann mit Keten reagieren, wenn die $C=N$ -Doppelbindung nicht zu einem aromatischen System gehört, d. h. das obige Gleichgewicht nach links verschoben wird. Eigene Beobachtungen haben ergeben, daß α -Picolin I, α -Methylchinolin II und 2-Methyl-thiazol III mit Keten nicht reagieren, wohl aber 2-Methyl-thiazolin IV¹⁷²⁾, 2-Methyloxazolin V¹⁷³⁾ (Fp 120 °C) und vor allem die sogenannte Fischersche Base VI¹⁷⁴⁾, bei der die Methylgruppen fixiert ist.



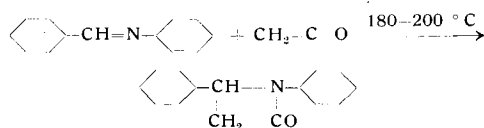
XV. Anlagerung an Doppelbindungen außer CO

Bisher sind erst wenige Anlagerungsreaktionen von Keten an Doppelbindungen außer der CO-Bindung beschrieben worden. Durch Erhitzen von Keten mit Cyclopentadien im Autoklaven erhielten T. Brooks und G. Wilbert¹⁷⁵⁾ ein bicyclisches Keton.

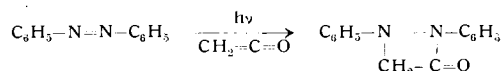


Diese Reaktion konnte von A. T. Blomquist und J. Kwiatek¹⁷⁶⁾ bestätigt werden und gelang ähnlich auch mit Cyclohexadien.

Bei hoher Temperatur reagiert Keten auch mit der $C=N$ -Doppelbindung von Benzalanil wie H. Staudinger schon vor längerer Zeit zeigen konnte¹⁷⁷⁾.



Beim cis-Azobenzol bei 15 °C unter gleichzeitigem Belichten konnten kürzlich G. O. Schenck und N. Engelhard¹⁷⁸⁾ erstmalig Keten an eine $N=N$ -Doppelbindung anlagern und damit auch dieses Doppelbindungssystem der Keten-Chemie erschließen.



D. Experimentelle Beispiele

Für die im Folgenden angeführten experimentellen Beispiele wurden die abgebildeten und kurz beschriebenen Apparaturen^{*)}, verwendet.

¹⁷²⁾ R. Kuhn, G. Quadbeck u. E. Röhm, Chem. Ber. 86, 468 [1953].

¹⁷³⁾ G. Quadbeck u. E. Röhm, unveröffentl.

¹⁷⁴⁾ M. Koenen, Chem. Ber. 80, 546 [1947].

¹⁷⁵⁾ T. Brooks u. G. Wilbert, J. Amer. chem. Soc. 63, 870 [1941].

¹⁷⁶⁾ A. T. Blomquist u. J. Kwiatek, ebenda 73, 2098 [1951].

¹⁷⁷⁾ H. Staudinger, Chem. Ber. 50, 1035 [1917].

¹⁷⁸⁾ G. O. Schenck u. N. Engelhard, diese Ztschr. 68, 71 [1956].

*) Hersteller der hier beschriebenen Apparaturen: L. Hormuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg.

1. Essigsäure-tert.-butylester⁵⁾

Apparatur: Einleitungskolben gemäß Bild 1, 0,65 Mol Keten/h.

74 g tert. Butanol werden nach Zugabe von 0,5 cm³ konzentrierter H₂SO₄ auf 60 °C erhitzt und für die Dauer von 1 1/2 h Keten eingeleitet. Das leicht braun gefärbte Reaktionsprodukt wird mit 10 cm³ 2 n NaOH und anschließend mit 20 ml Wasser gewaschen. Die beiden wäßrigen Lösungen werden mit Äther ausgeschüttelt und die beiden Äther-Lösungen zu dem rohen Ester gegeben. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird bei Atmosphärendruck destilliert. Nach einem kurzen Vorlauf geht Tert.-butyl-acetat destilliert. (94–96 °C/750 mm, Ausbeute 83 g).

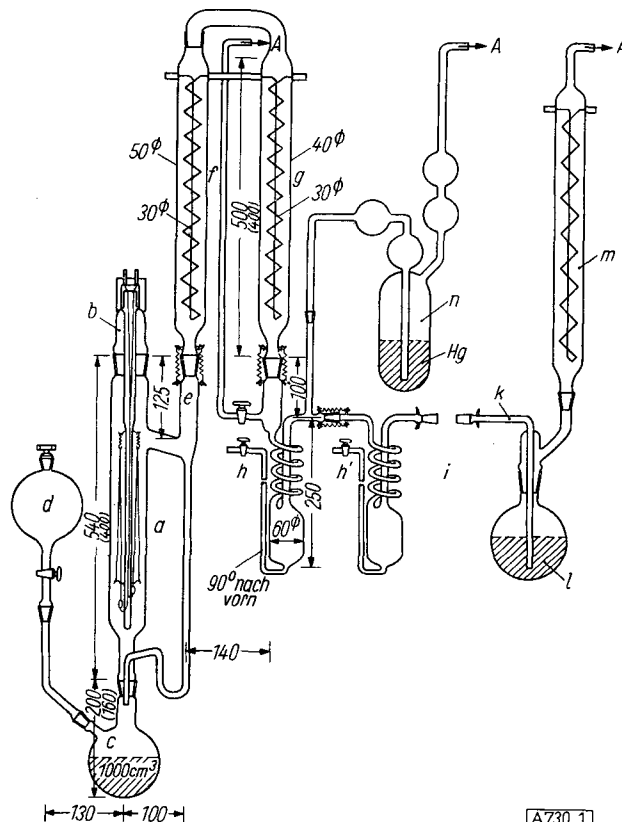


Bild 1

Keten-Apparatur mit Quecksilber-Sicherheitsventil, Kühlfallen und Einleitungskolben

Im Kolben c wird Aceton zum Sieden erhitzt. Sobald im Kühler f Aceton kondensiert wird, wird der Heizdraht des Einsatzes b durch Einschalten des Stromes zum Glühen gebracht. Die Kühlfallen h und h' stehen in Dewar-Gefäßen und werden mit Eis/Kochsalz gekühlt. Jede Kühlfalle trägt ein mit Hahn versehenes Rohr, um die Kühlfalle ohne Zerlegen der Apparatur mit der Wasserstrahlpumpe entleeren zu können. Die Kühlfalle h trägt am oberen Ende einen Hahn, um bei Bedarf direkte Verbindung mit dem Abzug herstellen zu können (z. B. beim Verstopfen der Apparatur). Zwischen beiden Kühlfallen ist ein Quecksilber-Sicherheitsventil n angeschlossen, um etwa auftretende unzulässige Drücke zu vermeiden. Alle Leitungen, durch die Keten austreten kann, sind an eine Sammelleitung A angeschlossen, die in den Abzug führt. Bei beendeter Reaktion wird vor dem Abschalten des Heizstromes von b der Hahn am oberen Ende von h geöffnet. Erst dann wird bei i das Einleitungsrohr k von der übrigen Keten-Apparatur getrennt.

2. N-Acetylglucosamin

Apparatur: wie unter 1.

In einem 2 l Einleitungskolben werden in 1000 cm³ siedendes Methanol 50 g Glucosamin-HCl eingetragen und nach Zugabe von 25 g Triäthylamin 70 min lang Keten eingeleitet. Infolge der bei der Reaktion frei werdenden Wärme bleibt das Methanol während des ganzen Reaktionsverlaufes heiß. Trotzdem bilden sich zuweilen am unteren Ende des Einleitungsrohres Kristalle und verstopfen das Einleitungsrohr. In einem solchen Falle muß die Reaktion kurz unterbrochen und die Kristalle vom Einleitungsrohr entfernt werden. Wenn gegen Ende der Reaktion der Kolbeninhalt dunkelgelb wird, unterbricht man das Einleiten. Beim Abkühlen im Eisschrank kristallisieren 24,6 g fast reines N-Acetylglucosamin aus. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Zusatz von 2 l Äther noch weitere 18 g ausfällen. Die vereinigten Kristallisate werden aus Methanol umkristallisiert. (Fp 202 °C, Reinausbeute 35,7 g).

Bemerkungen: Acetylieren in wäßriger Lösung ergibt zwar höhere Ausbeuten, aber ein unreineres Produkt.

3. S-Acetylthiophenol

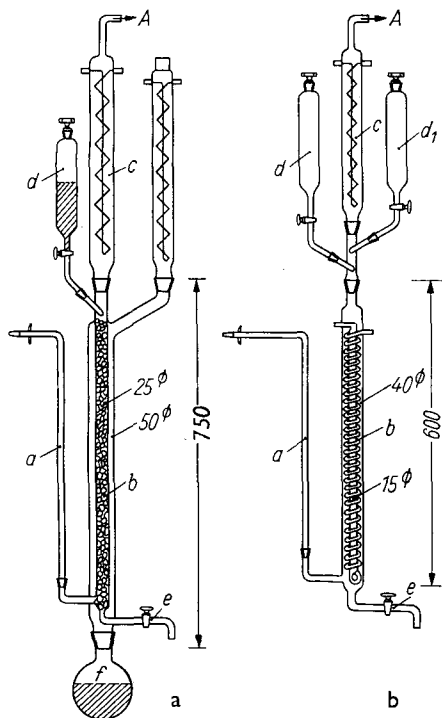
Apparatur: gemäß Bild 1 (0,3 Mol Keten/h).

In 20 g Thiophenol wird 30 min lang Keten eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum 108 °C/12 mm fraktioniert (Ausbeute 24 g).

4. Formylacetat⁹⁾

Apparatur: Bild 2b, Wasserkühlung im Reaktionsgefäß b, 0,65 Mol Keten/h.

46 g wasserfreie Ameisensäure werden im Laufe von einer Stunde durch den Tropftrichter d in das Reaktionsgefäß eingetropft, gleichzeitig wird durch das Rohr a Keten eingeleitet. Anschließend läßt man den Inhalt des Reaktionsgefäßes im Laufe



[A 730. 2a+b]

Bild 2

a) Reaktionsgefäß zum kontinuierlichen Arbeiten mit Keten unter gleichzeitiger Wärmezufuhr, b) unter gleichzeitiger Kühlung. Das Rohr a wird an die in Bild 1 dargestellte Apparatur bei i angeschlossen. Das Keten steigt in der Raschigring-Kolonne b gegen die aus dem Tropftrichter d entgegertropfende Flüssigkeit auf und wird durch den Rückflußkühler c in die Abzugssammelleitung A geführt. Durch Rückflußerhitzen einer geeigneten Flüssigkeit im Kolben f wird die Kolonne b aufgeheizt, wobei die Heiztemperatur durch den Siedepunkt der angewandten Flüssigkeit festgelegt ist. Das Reaktionsprodukt kann bei e abgezogen werden. In Bild 2b ist an Stelle der Raschigring-Kolonne ein Kühler mit weitem Mittelrohr angebracht. Die Windungen des um das Mittelrohr gewickelten Kühlrohres liegen der Kühleraußenwand nahezu an, so daß die aus den Tropftrichtern d und d₁ eintropfenden Flüssigkeiten auf den Windungen dem von unten aufsteigenden Keten entgegen laufen.

einer halben Stunde nochmals durch die Apparatur laufen, nachdem man ihn vorher am Hahn e abgezogen hat. Der nahezu farblose Inhalt des Reaktionsgefäßes wird bei e abgelassen und bei 20 mm Hg fraktioniert. Nach einem Vorlauf von wenigen Tropfen gehen 62 g Formylacetat bei 33–35 °C über.

Bemerkungen: Die Reaktion gelingt auch mit wasserhaltiger Ameisensäure. Allerdings steigt dann der Ketenvverbrauch, da für 1 Mol Wasser 2 Mol Keten verbraucht werden, erheblich an.

5.) i-Propenylacetat¹⁰⁰⁾

Apparatur: gemäß Bild 2a. Die Raschigringkolonne b wird durch Rückflußerhitzen von Aceton im Kolben f geheizt (0,65 Mol Keten/h).

In den Tropftrichter d werden 200 cm³ Aceton eingefüllt und nach Zusatz von 1 cm³ konz. H₂SO₄ in die geheizte Raschigringkolonne b so eingetropft, daß im Kühler e eine gleichbleibende Menge Aceton kondensiert wird und ebenfalls in die Raschigringkolonne tropft. Gleichzeitig wird durch das Rohr a Keten eingeleitet. Durch den Hahn e wird das Reaktionsprodukt kontinuierlich abgelassen, hierbei aber darauf geachtet, daß im unteren Teil

der Kolonne eine etwa 3 cm hohe Flüssigkeitsschicht verbleibt. Nach etwa 3 h ist alles Aceton verbraucht. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt wird bei Atmosphärendruck fraktioniert. Die Hauptmenge geht zwischen 80 und 100 °C über. Das Destillat wird mit 50 cm³ gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und nach dem Trocknen über K₂CO₃ nochmals destilliert. Bei 95–97 °C/752 mm gehen 112 g i-Propenylacetat über.

6.) β-Butyrolacton⁶⁾

Apparatur: gemäß Bild 2b. Die Kühlschlange in b wird mit Leitungswasser gekühlt, die Kühlschlange in c wird mit Methanol, das in einem Tiefkühlaggregat auf –15 ° gekühlt ist, durchströmt (0,65 Mol Keten/h).

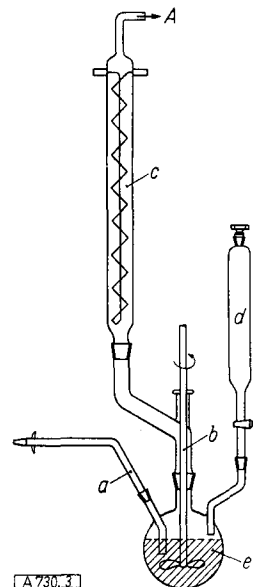
In den Tropftrichter d kommen 50 cm³ Äther + 1 g ZnCl₂, während in den Tropftrichter d₁ 44 g Acetaldehyd + 150 cm³ Äther gefüllt werden. Während durch das Rohr a Keten eingeleitet wird, läßt man den Inhalt beider Tropftrichter gleichzeitig im Verlaufe von etwa 2 h in das Reaktionsgefäß tropfen. Das Reaktionsprodukt wird laufend bei e so abgezogen, daß der Flüssigkeitsspiegel etwa 3 cm hoch im Reaktionsgefäß steht. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgefäß mit Äther ausgespült und die vereinigten Ätherlösungen mit 5 cm³ konz. NaOH versetzt. Anschließend wird mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und über Na₂CO₃ getrocknet. Der Äther wird im Vakuum vertrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 56–57 °C/11 mm Hg gehen 50 g β-Butyrolacton über.

Bemerkungen: Wenn man an Stelle von Äther β-Butyrolacton als Lösungsmittel verwendet, läßt sich die Ausbeute von 58 auf 73 % d.Th. steigern.

7.) Sorbinsäure¹⁴⁸⁾

Apparatur: gemäß Bild 3, 0,65 Mol Keten/h.

In den in Bild 3 dargestellten Dreihalskolben werden 250 cm³ Äther (über Na getrocknet) gegeben und mit 1 cm³ bei Zimmertemperatur mit BF₃ gesättigten Äthers versetzt. Unter Eiskühlung und intensivem Rühren wird durch das Rohr a Keten eingeleitet und gleichzeitig im Laufe von 90 min 50 g Crotonaldehyd zugetropft. Ist die Zugabe beendet, so leitet man noch



[A 730. 3]

Bild 3

Einleiten von Keten in eine Flüssigkeit unter gleichzeitigem Rühren: a) Einleitungsrohr; b) Rühraufsatz mit Zentrifugalmischer in KPG-Rohr-Führung; d) Tropftrichter; c) Rückflußkühler; bei A Anschluß an die Abzugssammelleitung.

weitere 10 min Keten ein. Nach Entfernen des Keteneinleitungsrohres und des Rückflußkühlers wird unter weiterem Rühren 3 h auf dem Dampfbad erhitzt, nachdem zuvor mit 300 cm³ 20proz. H₂SO₄ versetzt worden war. Beim Abkühlen scheiden sich schwach bräunlich-gelbe Nadeln ab. Diese werden abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst und heiß durch ein Faltenfilter gegossen. Hierbei bleiben die in der wäßrigen Lösung schwimmenden braunen Öltropfen am Filter hängen. Beim Abkühlen kristallisieren 58 g Sorbinsäure in farblosen Nadeln (Fp 133–35 °C) aus (72 % d.Th.).

Eingegangen am 23. April 1956

[A 730]