

		Ratte p. o. DL <sub>50</sub> mg/kg	<i>Plutella maculipennis</i> Konz.	Abtöt.
S 2614	<chem>CH3S-c1ccc(O-CO-NH-CH3)cc1</chem> Fp 88 °C	750	0,1 %	0
S 2758	<chem>CH3S-c1cc(C)cc(O-CO-NH-CH3)c1</chem> Fp 72 °C	50	0,1 %	100 %
H 321	<chem>CH3S-c1cc(C)c(C)cc(O-CO-NH-CH3)c1</chem> Fp 119 °C	100	0,01 %	100 %

Tabelle 10

Wie aus der Tabelle 10 hervorgeht, nimmt die insektizide Wirkung der p-Methylmercapto-N-methylcarbamate — auch gegen fressende Insekten, wie z. B. Raupen — mit der Einführung von ein oder zwei Methyl-Gruppen zu. In diesem Falle zeigt die Einführung keine entgiftende Wirkung.

Die Versuche zeigen, daß trotz eines erheblichen Aufwandes an experimenteller Arbeit neben dem insektiziden Thionophosphorsäureester Lebaycid kein gleichwertiges Produkt in der E 605®-Reihe gefunden werden konnte. Andererseits geht aus den Arbeiten aber auch hervor, daß wir zur Zeit weder in der Phosphorsäureester- noch in der Carbamat-Reihe hinsichtlich Konstitution und Wirkung eine bestimmte Beziehung aufstellen können.

Eingegangen am 15. Februar 1961 [A 131]

## Trimere Aldoketene

Von Dr. E. ENK und Dr. H. SPES

Forschungslaboratorium der Wacker-Chemie G.m.b.H., Werk Burghausen

Während das Keten bei der Polymerisation ein einheitliches Dimeres ergibt, führt die kontinuierliche Polymerisation der Aldoketene zu neuen, einheitlichen, trimeren Verbindungen. Daneben entstehen nur geringe Mengen dimerer Produkte mit einer dem Diketen analogen Struktur. Auf Grund der Bildungsweise, der Abbaureaktionen und des Vergleichs der IR-Spektren der di- und trimeren Aldoketene konnte für letztere die Struktur von Dialkyl-cyclobutenolonacylaten bewiesen werden. Als Zwischenstufe treten dimere Aldoketene mit Dialkyl-cyclobutenolon-Struktur auf, was durch ihre Reaktion mit Keten und Diäthylketen bewiesen wurde, die gemischte Trimere ergibt. Zur Trimerisation sind lediglich die Aldoketene befähigt.

### I. Einleitung

Die Polymerisationsfreudigkeit der Ketene ist seit der Entdeckung dieser Körperklasse durch H. Staudinger<sup>1)</sup> bekannt. Die Polymerisation führt überwiegend zu dimeren Produkten, deren Struktur von der Art des Ketens abhängt. Maßgebend für die Konstitution des Dimeren ist die Anzahl der Substituenten des Ketens. So liefert der Grundkörper — das unsubstituierte Keten — ein strukturell anderes Dimeres als die disubstituierten Ketene — die Ketoketene. Die Polymerisation der monosubstituierten Ketene — der Aldoketene — führt neben- einander zu verschiedenen Dimeren<sup>2)</sup>, von denen das eine mit Sicherheit als strukturell gleichartig mit dem Dimeren des Ketens angesehen werden kann; das zweite Dimere verhält sich dagegen in mancher Hinsicht anders als das Ketoketen-Dimere.

Die Strukturzuordnung für diese Dimeren wurde dadurch erschwert, daß allein für das Diketen fünf Strukturen in die engere Wahl gezogen werden mußten (I–V, R=H)<sup>3)</sup>.

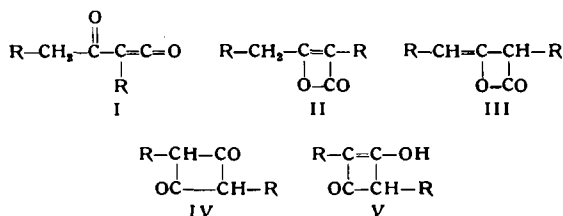
Da viele Reaktionen des Diketens durch mehrere Strukturen beschrieben werden konnten, war eine definitive Strukturaufklärung von chemischer Seite allein kaum zu erwarten.

Erst in neuerer Zeit gelang es, teils mit Hilfe physikalisch-chemischer und physikalischer Methoden, den einzelnen Dimeren bestimmte Strukturen zuzuordnen.

So kann für Diketen, das einzige Dimere des Ketens, auf Grund der in Tabelle 1 angeführten Methoden die Struktur III (R=H) als gesichert angesehen werden.

	spricht für Formel (R=H)	spricht gegen Formel (R=H)
Ozonolyse <sup>4)</sup> .....	III	I, II, IV, V
Pyrolyse zu Allen <sup>5)</sup> .....	III	I, II, IV, V
Halogenierung in Allylstellung <sup>6)</sup> .....	III	I, II, IV, V
Dipolmoment <sup>7)</sup> .....	I, II, III, V	IV
Raman-Spektrum <sup>8)</sup> .....	I, III	II, IV, V
IR-Spektrum <sup>9)</sup> .....	II $\neq$ III (evtl. IV)	I, V
Röntgenograph. Unters. <sup>10)</sup> .....	III	I, II, IV, V
Massenspektrograph. Unters. <sup>11)</sup> .....	III	
CH <sub>3</sub> OD-Methode <sup>12)</sup> .....	III	I, II, I $\neq$ III, II $\neq$ III, IV $\neq$ V
Elektronenbeugung <sup>13)</sup> .....	III	I, II, IV, V
Protonenmagnet. Resonanzspektrum <sup>14)</sup> .....	III	IV, V
UV-Spektrum <sup>15)</sup> .....	III	II

Tabelle 1. Strukturbestimmung des Diketens



<sup>1)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1735 [1905].

<sup>2)</sup> H. Staudinger, ebenda 44, 533 [1911].

<sup>3)</sup> Vgl. Organic Reactions, Bd. III, S. 127, John Wiley & Sons, Inc., New York 1949. J. D. Roberts, R. Armstrong, R. F. Trimble u. M. Burg, J. Amer. chem. Soc. 71, 843 [1949].

<sup>4)</sup> C. D. Hurd u. C. A. Blanchard, J. Amer. chem. Soc. 72, 1461 [1950].

<sup>5)</sup> J. T. Fitzpatrick, ebenda 69, 2236 [1947].

<sup>6)</sup> A. T. Blomquist u. F. H. Baldwin, ebenda 70, 29 [1948].

<sup>7)</sup> P. F. Oesper u. C. P. Smyth, ebenda 64, 768 [1942]; E. C. Hurd u. C. P. Smyth, ebenda 65, 89 [1943].

<sup>8)</sup> H. J. Taufen u. M. J. Murray, ebenda 67, 754 [1945].

<sup>9)</sup> F. A. Miller u. S. D. Koch, ebenda 70, 1890 [1948].

<sup>10)</sup> L. Katz u. W. N. Lipscomb, J. org. Chemistry 17, 515 [1952].

<sup>11)</sup> F. A. Long u. L. Friedman, J. Amer. chem. Soc. 75, 2837 [1953].

<sup>12)</sup> J. R. Johnson u. V. J. Shiner Jr., ebenda 75, 1350 [1953].

<sup>13)</sup> J. Bregman u. S. H. Bauer, ebenda 77, 1955 [1955].

<sup>14)</sup> P. T. Ford u. R. E. Richards, Discuss. Faraday Soc. 19, 193 [1955]; A. R. Bader, H. S. Gutowsky, G. A. Williams u. P. E. Yankwich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2385 [1956].

<sup>15)</sup> W. Cleve, Angew. Chem. 68, 157 [1956].

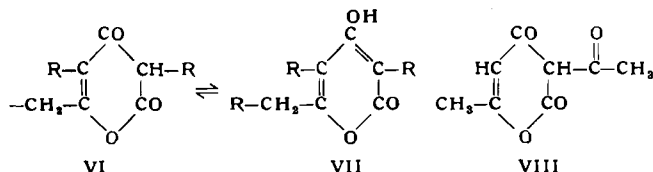
Für die dimeren Ketoketene, die ebenfalls einheitlich sind, konnte die Struktur eines Tetraalkyl-cyclobutandions (IV,  $H=R$ ) nachgewiesen werden<sup>8, 13, 16, 17</sup>).

Auch für die Dimeren der Aldoketene konnte der Strukturbeweis erbracht werden. Die flüssigen, stechend riechenden Dimeren der Aldoketene besitzen die dem Diketen analoge Struktur III<sup>18</sup>). Für das kristalline, stark saure Dimere des Methyl- und Äthylketens konnte die schon von *Staudinger*<sup>2</sup>) vorgeschlagene Dialkylcyclobutenolon-Struktur V bestätigt werden<sup>19, 20</sup>), die mit IV im Keto-Enol-Gleichgewicht steht. Das Gleichgewicht ist in Lösung praktisch vollständig in Richtung V verschoben<sup>19</sup>); dagegen dürfte die feste Substanz auf Grund des IR-Spektrums als Dialkyl-cyclobutandion IV vorliegen<sup>20</sup>). Die Bildung zweier Dimerer bei den Aldoketenen, von welchen eines in seiner Struktur dem Diketen, das andere den dimeren Ketoketenen entspricht, steht im Einklang mit der Zwischenstellung der Aldoketene zwischen dem Keten und den Ketoketenen in Bezug auf die Anzahl der Substituenten.

Somit verläuft die Dimerisation

- (a) des Ketens ausschließlich zu Struktur III ( $R=H$ )
- (b) der Aldoketene zu Struktur III und V ( $\rightleftharpoons$  IV)
- (c) der Ketoketene ausschließlich zu Struktur IV ( $H=R$ )

Außer diesen Dimeren sind bei einzelnen Ketenen auch noch trimere<sup>21, 22</sup>) und tetramere Verbindungen bekannt. So wurden von *Wedekind* trimere Aldoketene als Pyronon-Derivate VI und VII beschrieben, die allerdings nicht durch Polymerisation, sondern durch HCl-Abspaltung aus Säurechloriden mittels tert. Amine in geringen Ausbeuten erhalten worden waren.



Die Entstehung von Tetrameren wurde beim Keten<sup>21</sup>) und einigen Aldoketen<sup>23, 24</sup>) beobachtet. Das Tetramere des Ketens, die Dehydracetsäure, ist ebenfalls ein Pyrononderivat (VIII). Bei den bisher bekanntgewordenen tetrameren Aldoketenen fehlt jede Strukturangabe.

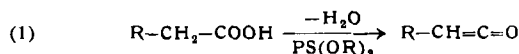
Außer diesen definierten dimeren, trimeren und tetrameren Verbindungen sind verschiedentlich ölige und harzige, höhermolekulare Polymere oder Folgeprodukte erwähnt worden<sup>2, 20</sup>), über deren Zusammensetzung oder Struktur nichts bekannt ist.

## II. Kontinuierliche Polymerisation aliphatischer Aldoketene

Außer beim Keten wurden die Oligomeren meist dadurch erhalten, daß man mehr oder weniger konzentrierte Lösungen der Monomeren, die in manchen Fällen noch durch die Ausgangsprodukte verunreinigt waren, sich selbst überließ. Das Keten selbst wird großtechnisch durch kontinuierliches Einleiten in ein Lösungsmittel zu Diketen polymeri-

siert, wobei als Nebenprodukt lediglich geringe Mengen höherpolymerer Harze anfallen. Als Lösungsmittel wird Diketen selbst verwendet.

Wendet man die gleiche kontinuierliche Arbeitsweise bei monosubstituierten Alkylketenen an, die neuerdings durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden Carbonsäuren ebenfalls großtechnisch zugänglich geworden sind<sup>25</sup>), so



erhält man im Gegensatz zur kontinuierlichen Polymerisation des Ketens und zur diskontinuierlichen Polymerisation der Aldoketene als Hauptprodukt trimere Verbindungen<sup>26</sup>), die mit den von *Wedekind* beschriebenen Pyrononderivaten VI und VII nicht identisch sind. Als Nebenprodukt entstehen nur geringe Mengen Dimerer der dem Diketen analogen Struktur III. Diese neuen, trimeren Aldoketene sind ölige, gelbe Flüssigkeiten von etwas muffigem, jedoch nicht stechendem Geruch, die sich unzer setzt nur im Hochvakuum destillieren lassen.

Die Alkylketene (Methylketen, Äthylketen, Isopropylketen) werden als nur durch geringe Mengen  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  und niedere Kohlenwasserstoffe sowie etwas Carbonsäureanhydrid verunreinigte Gase bei einem Druck von ca. 40 bis 100 Torr durch Spaltung der Carbonsäuren erhalten. Im großen und ganzen kann die zur Keten-Herstellung aus Essigsäure übliche Spaltapparatur<sup>27</sup>) übernommen werden. Die Carbonsäure wird im Vakuum verdampft und passiert nacheinander einen Katalysatorverdampfer, die Spaltschlangen und den Wasser- und Sole-Kühler, in welchem das Reaktionswasser und die nichtumgesetzte Carbonsäure in Form einer verdünnten Säurelösung bei  $-20^\circ C$  herauskondensiert wird. Als Katalysator wird Triäthyl-thiophosphat oder ein anderer Thiophosphorsäure-ester in einer Menge von 1 bis 3 %, bezogen auf die Carbonsäure, in den Katalysatorverdampfer eingespritzt. Diese im Vergleich zur Keten-Herstellung aus Essigsäure (0,2 %) hohe Katalysatorkonzentration würde bei Verwendung von Triäthylphosphat als Katalysator nach kürzester Zeit zu Verstopfungen der Spaltschlangen durch Kohlebildung führen, die auch durch  $CS_2$ -Zugabe nicht wesentlich verringert werden könnte. Dagegen ist die Kohlebildung bei Verwendung von Thiophosphorsäureestern auch bei den genannten Konzentrationen minimal. Unmittelbar nach den Spaltschlangen wird ein Stabilisator, z. B. Ammoniak, in einer Menge von 0,05 bis 1 %, bezogen auf die Carbonsäure, eingeführt, um die Reaktion des Alkylketens mit Wasser oder Carbonsäure zu verhindern. Der Stabilisator kann auch in Form einer Aminogruppe direkt im Thiophosphat eingebaut sein; so wirkt z. B. die Verbindung  $PS(OR)_2NR_2$  ( $R = C_2H_5$ ) gleichzeitig als Katalysator und Stabilisator. Die Spalttemperatur liegt um ca. 30 bis 60 °C niedriger als bei der Essigsäure.

Da die Polymerisationsfreudigkeit der niederen Alkylketene zu harzigen Produkten, besonders bei höherem Druck, sehr viel größer als bei Keten ist, wird i. allg. auf eine vorherige Kompression der Alkylketene verzichtet. Man leitet sie nach ihrer Entstehung direkt in Wäscher ein, die mittels einer Umlaufpumpe durch das Lösungsmittel oder das Reaktionsprodukt selbst berieselt werden. So kann z. B. bei der Trimerisation des Methylketens als Waschflüssigkeit ein unter den Versuchsbedingungen indifferentes Lösungsmittel, etwa ein Carbonsäureester, Keton, Carbonsäureanhydrid oder auch das trimere Methylketen selbst verwendet werden. Das Methylketen löst sich in der Waschflüssigkeit und trimerisiert ohne Anwesenheit von Katalysatoren. Das Reaktionsprodukt wird aus dem Kreislauf kontinuierlich abgezogen. Die Temperatur wird durch Kühlung um  $0^\circ C$  gehalten.

Die Abgase werden am Kopf der Wäscher durch eine Vakuumpumpe, die das erforderliche Vakuum in der Appa-

<sup>18</sup>) L. L. Miller, Dissertation, Cornell University 1937. S. auch Organic Reactions Bd. III, S. 127, John Wiley & Sons, Inc., New York 1949.

<sup>17</sup>) W. N. Lipscomb u. V. Schomaker, J. chem. Physics 14, 475 [1946].

<sup>16</sup>) J. R. Johnson u. V. J. Shiner, J. Amer. chem. Soc. 75, 1350 [1953]; C. M. Hill, Dissertation, Cornell University 1941. J. D. Roberts, R. Armstrong, R. F. Trimble u. M. Burg, J. Amer. chem. Soc. 71, 843 [1949]. C. D. Hurd u. C. A. Blanchard, ebenda 72, 1461 [1950]; J. Bregman u. S. H. Bauer, ebenda 77, 1955 [1955].

<sup>19</sup>) R. B. Woodward u. G. Small, ebenda 72, 1297 [1950].

<sup>20</sup>) E. B. Reid u. S. J. Grosz, ebenda 75, 1655 [1953].

<sup>21</sup>) E. Wedekind, Liebigs Ann. Chem. 323, 246 [1902]; 378, 261 [1910].

<sup>22</sup>) C. D. Hurd u. M. F. Dull, J. Amer. chem. Soc. 54, 2432 [1932].

<sup>23</sup>) A. Krug u. J. Sixt, DBP. 848 190 (Wacker-Chemie).

<sup>24</sup>) A. D. Jenkins, J. chem. Soc. [London] 1952, 2563.

<sup>25</sup>) Th. Altenschöpper, E. Enk u. H. Spes, DBP. 1044067 (Wacker-Chemie).

<sup>26</sup>) E. Enk u. H. Spes, DBP. 1081455 (Wacker-Chemie).

<sup>27</sup>) W. Foerst (Herausg.): Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 9, S. 538, bzw. Bd. 6, S. 804, Urban u. Schwarzenberg, München 1957 bzw. 1955.

ratur aufrecht erhält, abgesaugt. In die Abgasleitung zwischen Wäscher und Pumpe kann noch ein Nachwäscher, der mit der entsprechenden Carbonsäure berieselt wird, eingebaut werden, um letzte Reste an Alkylketen zurückzuhalten (Abb. 1).

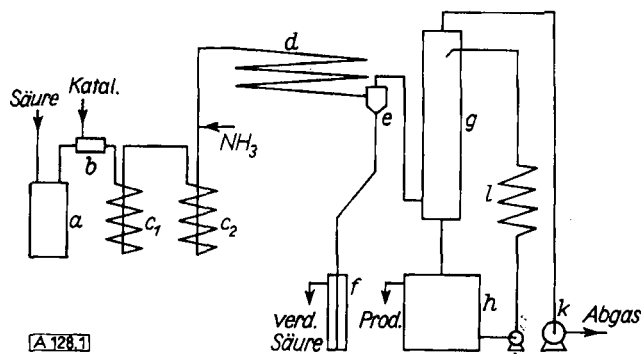


Abb. 1. Herstellung trimerer Aldoketene aus Carbonsäuren nach dem Wäscherverfahren. a Verdampfer, b Katalysatorverdampfer, c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> Spaltschlangen, d Wasser- und Solekühler, e Abscheider für verdünnte Säure, f Fußgefäß für verdünnte Säure, g Wäscher, h Rohproduktfußgefäß, i Umlaufpumpe, k Vakuumpumpe, l Umlaufkühler für das Rohprodukt

Eine andere, sehr zweckmäßige Methode besteht darin, das für die Herstellung der Alkylketene notwendige Vakuum durch eine Flüssigkeitsringpumpe zu erzeugen, deren Umlaufflüssigkeit das Lösungsmittel oder das Reaktionsprodukt selbst ist<sup>28)</sup>. Die Absorption und Reaktion findet hier während der Kompression in der Flüssigkeit der Flüssigkeitsringpumpe statt. Durch Kühlung der Umlaufflüssigkeit und Variieren der Flüssigkeitsmenge läßt sich in der Pumpe jede gewünschte Reaktionstemperatur einstellen

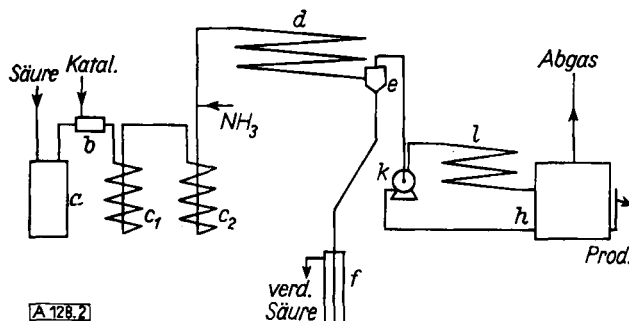


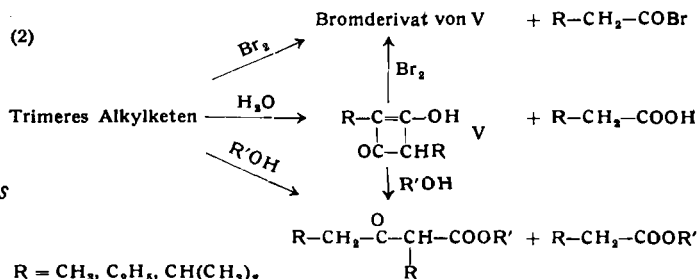
Abb. 2. Herstellung trimerer Aldoketene aus Carbonsäuren in der Flüssigkeitsringpumpe. a Verdampfer, b Katalysatorverdampfer, c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> Spaltschlangen, d Wasser- und Solekühler, e Abscheider für verdünnte Säure, f Fußgefäß für verdünnte Säure, h Rohproduktfußgefäß, k Flüssigkeitsringpumpe, l Umlaufkühler für das Rohprodukt

(Abb. 2). Die Absorption und Reaktion in der Pumpe bzw. dem nachgeschalteten Kühler ist praktisch quantitativ, so daß auf eine Waschung des Abgases verzichtet werden kann.

### III. Struktur der trimeren Aldoketene

Durch Einwirkung von Brom auf das trimere Methylketen entstehen ein auch durch Bromierung von 1.3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4) (V, R=CH<sub>3</sub>) erhältliches Bromderivat<sup>29)</sup> und Propionylbromid im Molverhältnis 1:1. Die vorsichtige Hydrolyse der trimeren Aldoketene mit wäßriger Lauge oder Säure führt zum 1.3-Dialkylcyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4) (V, R = Alkyl) und der dem Alkyl-

keten entsprechenden Carbonsäure. Durch Alkoholyse in Gegenwart eines basischen Katalysators lassen sich die trimeren Aldoketene in 1.3-Dialkylacetessigester — die auch durch Einwirkung von Alkohol auf die festen dimeren Alkylketene (V, R = Alkyl) erhalten werden können<sup>29)</sup> — und den dem Alkylketen entsprechenden Carbonsäureester überführen. So entstehen z. B. durch Einwirkung von Alkohol auf das trimere Methylketen Propionyl-propionsäure-ester und Propionsäureester.



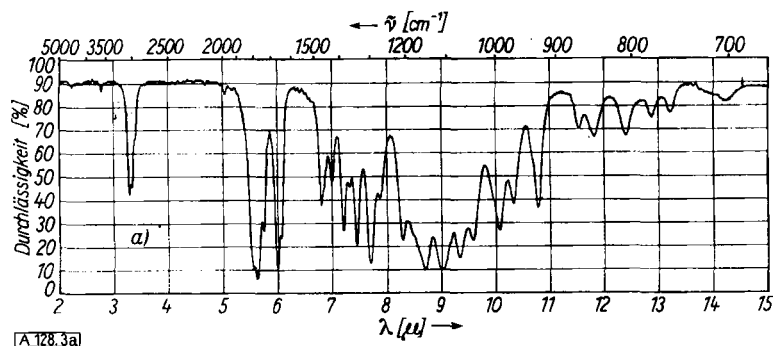
Die Reaktionen führen also immer zur Spaltung der Trimeren zu Derivaten der dimeren Alkylketene der Struktur V (bzw. zu diesem selbst) und zu Derivaten der monomeren Alkylketene. Dies deutet darauf hin, daß die Trimeren solvolysierbare Acylderivate der Dimeren (V) sind.

Der Beweis kann durch die Reaktion von 1.3-Dimethylcyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4) (V, R=CH<sub>3</sub>) mit Ketenen erbracht werden. Löst man das Dimere in Aceton und fügt die berechnete Menge Keten hinzu, so lassen sich nach quantitativer Ketenabsorption durch Hochvakuumdestillation gelbe Öle in sehr guten Ausbeuten isolieren, die in ihren Eigenschaften den trimeren Alkylketenen entsprechen. So entsteht z. B. beim Einleiten von Keten in eine Lösung des Dimeren V (R=CH<sub>3</sub>) eine gelbe, ölige Verbindung, die eine CH<sub>2</sub>-Gruppe weniger enthält als das trimere Methylketen und auch im Siedepunkt etwas darunter liegt. Analog läßt sich aus dem dimeren Methylketen V und Diäthylketen eine ölige Verbindung erhalten, die ebenfalls aus 2 Mol Methylketen und 1 Mol Diäthylketen zusammengesetzt ist. Auf Grund der Gleichartigkeit der UV- und IR-Spektren beider Verbindungen mit den Spektren der trimeren Alkylketene muß das Vorhandensein der gleichen Struktur sowohl bei den gemischten als auch bei den einheitlichen Trimeren angenommen werden (vgl. Abb. 3).

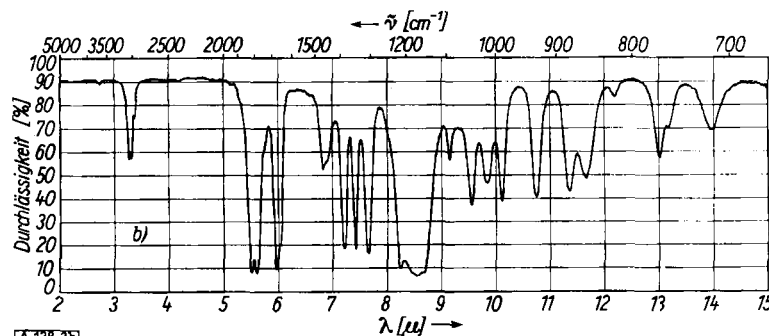
Durch Hydrolyse läßt sich aus den gemischten Trimeren das zuletzt eingeführte Keten in Form der entsprechenden Carbonsäure wieder abspalten. Das zweite Spaltstück ist je nach der Stärke der Hydrolyse entweder das Ausgangsprodukt V (R=CH<sub>3</sub>) oder dessen Hydrolyseprodukt Kohlendioxyd und Diäthylketon. So kann z. B. bei schonender Hydrolyse des Acetylderivates von V (R=CH<sub>3</sub>) mit verdünnter Lauge Essigsäure und V (R=CH<sub>3</sub>), bei Totalhydrolyse durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure, CO<sub>2</sub> und Diäthylketon erhalten werden. Analog verläuft die Hydrolyse der Verbindung aus V (R=CH<sub>3</sub>) und Diäthylketen. Sie führt zu Diäthylessigsäure und V (R=CH<sub>3</sub>) bzw. CO<sub>2</sub> und Diäthylketon. Diese Acylierung und Wiederabspaltung der gleichen Acylgruppe unter Rückgewinnung des ursprünglichen Vierrings bestätigen die Annahme, daß letzterer durch die Einwirkung des dritten Ketenmoleküls nicht zerstört wird und daher auch im Acylderivat bzw. in den trimeren Aldoketenen vorhanden ist. Gleichzeitig kann das Vorliegen einer linearen Kettenstruktur oder eines symmetrischen Ringsystems in den Trimeren ausgeschlossen werden. Diese Strukturen müßten, da

<sup>28)</sup> Th. Allenschöpper, H. Spes u. L. Vornehm, DBP 1076090 (Wacker-Chemie). Dieses Verfahren der Reaktion in der Pumpe hat sich z. B. bei der Essigsäureanhydrid-Herstellung aus Keten und Essigsäure in Essigsäureanhydrid als Umlaufflüssigkeit großtechnisch bestens bewährt. Die sonst übliche Wäscheranlage wird entbehrlich.

<sup>29)</sup> E. Enk u. H. Spes, DBP.-Anm. W 28618 IVb/120 (Wacker-Chemie).



[A 128.3a]

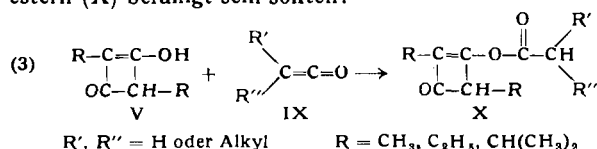


[A 128.3b]

Abb. 3. IR-Spektren von (a) trimerem Methylketen (Dimethylcyclobutenolon-propionat, X, R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=H) und (b) Dimethylcyclobutenolon-acetat (X, R=CH<sub>3</sub>, R'=R''=H). Schichtdicke 0,01 mm

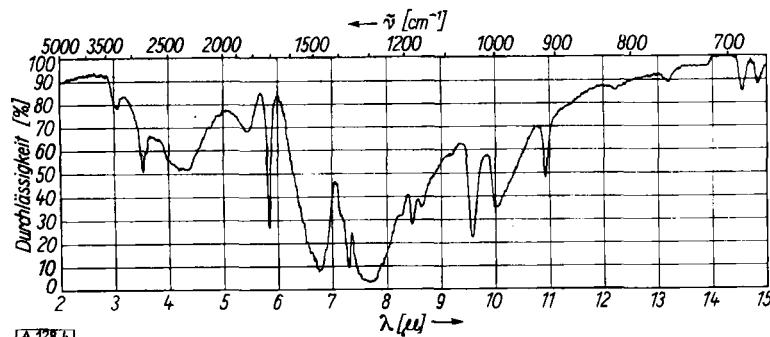
alle drei Ketenmoleküle gleichwertig wären, bei der Hydrolyse mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch Propionsäure und ein gemischtes Dimeres aus Keten bzw. Diäthylketen und Methylketen ergeben. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Einen Hinweis auf die Art der Verknüpfung des Acylrestes mit V gibt die Beobachtung, daß diese Dimeren in ihrer Enolstruktur starke Säuren sind<sup>19, 20</sup>), die daher durch Umsetzung mit einem Keten (IX) zur Bildung von Enolestern (X) befähigt sein sollten:



Die Bestätigung der Enolester-Struktur X der trimeren Alkylketene liefert der Vergleich der IR-Spektren der festen dimeren (V) und der trimeren Verbindungen (Abb. 3 und 4).

Die dimeren Alkylketene V haben eine nur schwache OH-Bande bei 3300 cm<sup>-1</sup> und eine beim Äthylderivat nur wenig und beim Methyl- und Isopropylderivat gar nicht ausgeprägte C=C-Bande. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das Gleichgewicht V ⇌ IV im festen Zustand ganz auf der Seite der Cyclobutandion-Form IV liegt<sup>20</sup>). Im Einklang damit steht die scharfe C=O-Bande bei 1700 bis 1725 cm<sup>-1</sup>. Bei den Spektren der Trimeren fallen besonders zwei



[A 128.4]

Abb. 4. IR-Spektrum von Dimethylcyclobutenolon (dimerem Methylketen, V, R=CH<sub>3</sub>). KBr-Preßling (1,3 mg Substanz/1 g KBr).

Änderungen auf. Die eine ist das eindeutige Auftreten der C=C-Bande bei 1660–1680 cm<sup>-1</sup>, die andere die Aufspaltung der in den Dimeren einheitlichen Keto-C=O-Bande in eine Keto-C=O-Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup> und eine Ester-C=O-Bande bei 1740–1750 cm<sup>-1</sup>. Das Erscheinen der C=C-Doppelbindung bei der Acylierung der Dimeren V mit Ketenen spricht für eine Fixierung der Doppelbindung der Enolform im Cyclobutanring der Trimeren. Daß diese Fixierung durch Acylierung der OH-Gruppe der Enolform erfolgt, geht aus dem Erscheinen der zweiten Ester-C=O-Bande hervor.

#### IV. Abhängigkeit der Trimerisation von den Versuchsbedingungen

Die Aldoketene trimerisieren offensichtlich in zwei Stufen. Zuerst entsteht durch Dimerisation das Cyclobutenolon V, das sich in zweiter Stufe an ein weiteres Ketenmolekül anlagert. Voraussetzung zur Bildung der Trimeren ist demnach die bei der Aldoketenpolymerisation auftretende Cyclobutenolon-Zwischenstufe. Der Grundkörper selbst, das unsubstituierte Keten, dimerisiert nur zum Lacton der 2-Hydroxy-

buten-(1)-säure-(4) III (R=H), welches mit weiterem Keten nicht reagiert. Die disubstituierten Ketene – Ketoketene – dimerisieren zwar zum Cyclobutandion-Derivat IV (H=R); dieses kann jedoch infolge vollständiger Substitution der Ring-Wasserstoffatome durch Alkylreste nicht enolisieren, so daß eine Reaktion mit einem weiteren Ketenmolekül nicht mehr möglich ist. Somit ergibt sich, daß nur die monosubstituierten Ketene (Aldoketene) zur Trimerisierung unter Bildung der Cyclobutenolon-acylate X befähigt sind.

Anders liegen die Dinge bei den gemischten Trimeren, die durch Acylierung des Cyclobutenolons V erhalten werden. Hier muß lediglich das Cyclobutenolon durch Dimerisation eines Aldoketens aufgebaut werden, während die Acylierung praktisch mit jedem beliebigen Keten möglich ist. Diese gemischten Trimeren bestehen somit immer aus 2 Aldoketen-Molekülen und einem Molekül eines beliebigen Ketens.

Der Grund, warum bisher bei der Polymerisation von Aldoketen nur die Dimeren III und V, nicht aber die Trimeren beobachtet werden konnten<sup>2, 20</sup>), liegt in der Wahl der Versuchsbedingungen. Die Acylierung von V mit neuem Keten ist stark temperaturabhängig; während bei 0 °C und genügend hoher Alkylketen-Konzentration praktisch das gesamte Dimere V acyliert wird, sinkt die Geschwindigkeit der Acylierung bei –30 bis –50 °C soweit ab, daß beim Einleiten eines Alkylketens in ein Lösungsmittel zwar ein Gemisch der beiden Dimeren III und V, deren Bildungsgeschwindigkeit aus Alkylketen auch bei dieser Temperatur noch groß ist, jedoch nur unbedeutende Mengen des Trimeren X entstehen.

Werden z. B. 50 g Methylketen im Verlauf einer Stunde bei –50 °C unter einem Druck von 40 Torr in 100 cm<sup>3</sup> Äthylacetat eingeleitet, so entstehen das Dimere V (R=CH<sub>3</sub>) in 87 % und das Dimere III (R=CH<sub>3</sub>) in 13 % Ausbeute. Das Trimere X wird bei dieser Temperatur überhaupt nicht gebildet. Wird jedoch unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen die Temperatur erhöht, so entsteht das Trimere X (R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=H) bei –30 °C in einer Ausbeute von 11,4 %, bei –10 °C von 30,4 % und bei +10 °C von 54,8 % des eingeleiteten Methylketens.

Man hat es somit in der Hand, durch Wahl der Temperatur entweder das Dimerengemisch oder das Trimere als Hauptprodukt herzustellen<sup>30)</sup>. Staudinger<sup>2)</sup> polymerisierte das Methylketen durch langsame Erwärmung verhältnismäßig konzentrierter, eingefrorener Methylketenlösungen. Dabei wurde zuerst der Temperaturbereich, in welchem die Dimerisation stattfindet, durchschritten, wobei das gesamte Methylketen dimerisierte. Bei weiter steigender Temperatur war für eine Acylierung von V dann kein Methylketen mehr vorhanden.

Daß auch Reid und Grosz<sup>20)</sup>, die um 0 °C arbeiteten, keine Trimere X erhielten, dürfte vielleicht an den niedrigen angewandten Alkylketen-Konzentrationen liegen.

Bei unserem Verfahren wird durch kontinuierliches Einleiten für eine dauernd hohe Alkylketen-Konzentration im Reaktionsmedium gesorgt. Von den primär entstehenden Dimeren III und V kann letzteres infolge der für die Acylierung von V günstigen Temperatur von 0 °C laufend mit Alkylketen weiterreagieren, so daß im Endeffekt das Dimere V vollständig aufgebraucht wird. Neben X enthält das Reaktionsprodukt nur eine verhältnismäßig geringe Menge von III, die durch das Bildungsverhältnis von III zu V bei der Dimerisation gegeben ist.

Die verhältnismäßige Einfachheit der technischen Herstellung der trimeren Aldoketene aus leicht zugänglichen und billigen Ausgangsprodukten ermöglicht es, diese neuen Cyclobutenolon-Derivate so preiswert herzustellen, daß sie für eine industrielle Verwertung interessant werden könnten. Vornehmlich der pharmazeutischen Industrie stehen mit diesen Verbindungen neue Ausgangsmaterialien zur Verfügung.

#### IV. Experimenteller Teil

*1,3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-propionat, trimeres Methylketen* (X, R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=H):

Polymerisiert wurde in Propionsäureanhydrid als Lösungsmittel; Ausb. 76,3 % neben 12,7 % flüssigem dimerem Methylketen (III, R=CH<sub>3</sub>) und 10,7 % polymerem Rückstand. Kp<sub>0,01</sub> 46 °C.

<sup>30)</sup> E. Enk u. H. Spes, DBP.-Anm. W 28657 IVb/12o (Wacker-Chemie).

*1,3-Diäthyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-butyrat, trimeres Äthylketen* (X, R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''=H):

Dargestellt in Methylpropionat als Lösungsmittel neben 10,0 % flüssigem dimerem Äthylketen (III, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und 18,6 % polymerem Rückstand, Ausb. 46,4 %, Kp<sub>0,01</sub> 62,5–65 °C.

*1,3-Diisopropyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-isovalerianat, trimeres Isopropylketen* (X, R=R'=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R''=H):

Dargestellt in Isovaleriansäureanhydrid als Lösungsmittel neben 9,2 % flüssigem dimerem Isopropylketen (III, R=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und 8,5 % polymerem Rückstand, Ausb. 57,2 %, Kp<sub>0,01</sub> 77–81 °C.

*1,3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-acetat* (X, R=CH<sub>3</sub>, R'=R''=H):

Dargestellt aus V (R=CH<sub>3</sub>) und Keten in Aceton bei 20 bis 40 °C. Gelbes, muffig riechendes Öl, Kp<sub>0,01</sub> 44 °C, Ausb. 86,0 %.

*1,3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-diäthylacetat* (X, R=CH<sub>3</sub>, R'=R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):

Dargestellt aus V (R=CH<sub>3</sub>) und Diäthylketen in Aceton bei Zimmertemperatur, Gelbes Öl, Kp<sub>0,01</sub> 57 °C, Ausb. 70,5 %.

*Hydrolyse der Dialkyl-cyclobutenolon-acylate (X):*

Die vorsichtige Hydrolyse mit verdünnter Säure oder Lauge (längeres Rühren bei Zimmer- oder wenig erhöhter Temperatur oder kurzes Aufkochen) führt zu den Dialkylcyclobutenolen V und den entsprechenden Carbonsäuren.

a) Hydrolyseprodukt des trimeren Methylketens (X, R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=H): neben Propionsäure Kristalle vom Fp 138 °C, identisch mit dem von Staudinger<sup>2)</sup> durch Dimerisation von Methylketen erhaltenen Dimethylcyclobutenolon V (R=CH<sub>3</sub>).

b) Hydrolyseprodukt des trimeren Äthylketens (X, R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''=H): neben Buttersäure Kristalle vom Fp 86 °C (aus Äthylacetat), identisch mit 1,3-Diäthyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)<sup>20)</sup>.

c) Hydrolyseprodukt des trimeren Isopropylketens (X, R=R'=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R''=H): neben Isovaleriansäure Kristalle vom Fp 102 °C (aus Äthylacetat).

Derivate von V, R=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

Phenylhydrazon (C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>), Fp 138 °C.

Dioxim (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), Fp 177 °C.

Bromverbindung (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br), Fp 86 °C.

Für die Anfertigung der UV- und IR-Spektren sowie für deren Diskussion sei Dr. E. Nordt bestens gedankt.

Eingegangen am 13. Januar 1961 [A 128]

#### Analytisch-technische Untersuchungen

## Flammenphotometrische Bestimmung von Europium in Gegenwart der übrigen Seltenen Erden

Von Dr. ERICH RUF

Untersuchungslaboratorium der Th. Goldschmidt AG., Essen

Europium, dessen stärkste Emissionslinie im sichtbaren Gebiet bei 459 mμ liegt, läßt sich bei dieser Wellenlänge flammenphotometrisch nach dem Zumischverfahren bestimmen. Der Störeinfluß anderer Seltener Erden kann durch Zugabe von Aluminiumchlorid unterdrückt werden.

#### Untersuchungsergebnisse

Zur Untersuchung der Flammenspektren der Seltenen Erden in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme wurden für Europium 40 mg, für Ytterbium 100 mg und für alle übrigen Seltenen Erden je 250 mg des Oxyds mit überschüssiger Salzsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösungen zur Trockene eingedunstet, die Salzlückstände mit 0,5 n HCl gelöst und mit 0,5 n HCl auf 25 ml aufgefüllt.

Die Spektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell B, mit Sekundärelektronenvervielfacher,

Flammenzusatz und Brenner, Typ „mittel“, aufgenommen. Um eine gute Auflösung zu erreichen, arbeitet man bei allen Versuchen mit ganz geschlossener Spalttrommel, d. h. mit kleinstmöglicher Spaltbreite. Gerät und Sekundärelektronenvervielfacher werden auf höchstmögliche Empfindlichkeit eingestellt und die Spektren zwischen 800 und 325 mμ aufgenommen. Hierfür stellt man bei kleinstmöglicher Spaltbreite mit 0,5 n HCl den Nullpunkt ein und ermittelt dann die prozentuale Durchlässigkeit bei den einzelnen Wellenlängen. (Die prozentuale Durchlässigkeit ist eine Funktion der Parameter des Gerätes).