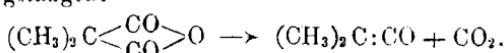


451. H. Staudinger, E. Anthes und H. Schneider: Ketene.
XXIV. Über gemischte Diphenyl-essigsäure-anhydride und
ihre Zersetzung¹⁾.

[Mitteilung aus dem Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1913.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gemeinsam mit E. Ott darüber berichtet²⁾), daß Malonsäure-anhydride, die durch die Einhornschen Untersuchungen³⁾ bekannt waren, sich beim Erhitzen unter Koblensäure-Abspaltung in Ketene zersetzen, und zwar konnten wir so zu dem Dimethyl- und Diäthylketen aus den entsprechenden Anhydriden gelangen:



Diese Methode wäre zur Darstellung von Ketenen sehr geeignet, wenn Malonsäure-anhydride allgemein zugänglich wären; aber weder nach der Einhornschen Methode, noch nach der von uns aufgefundenen über die Halbchloride konnten z. B. Dichlor-malonsäureanhydrid oder Dibrom-malonsäureanhydrid, ferner das Benzal-malonsäureanhydrid hergestellt werden, Anhydride, deren Zersetzung besonderes Interesse beansprucht hätte. Denn so sollte man zu dem Benzalketen und zu den halogen-substituierten Ketenen kommen müssen, zu deren Darstellung schon von dem einen von uns die verschiedenartigsten Versuche unternommen worden sind⁴⁾.

In einer weiteren, gemeinsam mit St. Bereza⁵⁾ ausgeführten Arbeit sind dann einige Versuche beschrieben worden, die auf andrem Wege zu den Malonsäure-anhydriden resp. ihren Zersetzungprodukten führen sollten. So wurden z. B. Malonsäure-chloride mit Silberoxyd oder Silberoxalat zusammengebracht — ohne besonderen Erfolg, da sich die Säurechloride in den untersuchten Fällen auffallend träge mit den Reagenzien umsetzen.

Zur Darstellung von Ketenen sollten aber auch statt der schwer zugänglichen einfachen Malonsäure-anhydride gemischte Anhydride von Malonsäure mit andren Säuren verwendbar sein. Solche Versuche wurden schon früher kurz beschrieben⁶⁾. Sehr leicht sollte man

¹⁾ Vorige Mitteilung s. B. 44, 1639 [1911]. ²⁾ B. 41, 2208 [1908].

³⁾ A. 359, 145. B. 39, 1222 [1906].

⁴⁾ Vergl. die Angaben in Staudinger »Die Ketene« (Chemie in Einzeldarstellungen I).

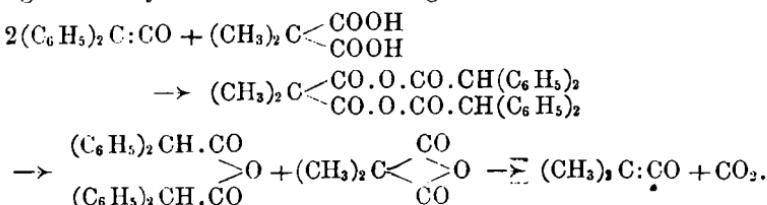
⁵⁾ B. 41, 4461 [1908].

solche gemischten Anhydride durch Einwirkung von Ketenen auf die Malonsäuren erhalten, da die ersteren, wie schon früher angegeben¹⁾, mit Säuren unter Bildung gemischter Anhydride in Reaktion treten. Bisher haben wir nur die Einwirkungsprodukte von Diphenylketen auf verschiedene Malonsäuren untersucht. Mit der Malonsäure selbst konnten wir ein gemischtes Anhydrid nicht erhalten; hier tritt schon in der Kälte Zersetzung ein unter Bildung von Diphenylessigsäure-anhydrid und braunen, harzigen Produkten, wahrscheinlich Zersetzungprodukten von Kohlensuboxyd, welches sich durch Zerfall des einfachen Malonsäure-anhydrids bildet²⁾. Ganz ähnlich verhält sich auch Äthyl-malonsäure.

Dagegen wurden von einer ganzen Reihe disubstituierter Malonsäuren gemischte Malonsäure-diphenylessigsäure-anhydride erhalten. Es sind dies bei gewöhnlicher Temperatur beständige, gut krystallisierte Körper, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen und nach Gefrierpunktsbestimmungen monomolekular sind. Sie unterscheiden sich also vollständig von dem amorphen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Dimethyl- und Diäthyl-malonsäure-anhydrid, dessen Molekulargewicht nicht festgestellt werden konnte³⁾, das aber sicher sehr hochmolekular ist.

Bisher wurden so dargestellt: die gemischten Anhydride von Diphenylessigsäure mit Dimethyl-malonsäure, Diäthyl-malonsäure, Benzal-malonsäure, Isopropyliden-malonsäure, Dichlor-malonsäure und Äthyl-chlor-malonsäure.

Beim Erhitzen sollten diese gemischten Malonsäure-anhydride primär in, Diphenylessigsäure-anhydrid und das betreffende Malonsäure-anhydrid zerfallen, welch letzteres dann weiter unter Kohlensäure-Abspaltung das entsprechende Keten liefern sollte. Die ersten Versuche, die mit dem Dimethyl- und Diäthyl-malonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid angestellt wurden, schienen auch recht günstig zu sein. Bei ihrem Zerfall spaltet sich fast quantitativ Kohlendioxyd ab, und wenn man die Zersetzung im Vakuum vornimmt, bildet sich ca. 50—60% der erwarteten Ketenmenge. Ein Teil des Ketens scheint infolge von Polymerisation verloren zu gehen.

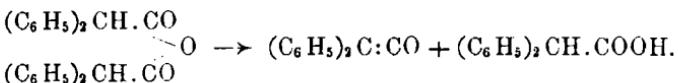


¹⁾ Staudinger, A. 356, 59.

²⁾ B. 41, 4461 [1908].

³⁾ Staudinger und Ott, B. 41, 3829 [1908].

Beim Diäthylketen läßt sich aber weiter eine auffallende Nebenreaktion beobachten, auf welche der Verlust an Keten zum Teil wenigstens zurückgeführt werden kann. Das Diphenylessigsäure-anhydrid dissoziiert bei höherer Temperatur in Diphenylketen und Diphenyl-essigsäure, wie man sehr leicht an der auftretenden Gelbfärbung beim Erhitzen beobachten kann.



Diese Diphenylessigsäure lagert sich an Diäthylketen an, und man erhält so neben dem Diäthylketen hier auch eine kleine Menge von freiem Diphenylketen.

Eine derartige sekundäre Umsetzung erfolgt bei der Zersetzung des Benzalmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrids vollständig und verhindert so die Bildung von freiem Benzalketen. Wenn man das Anhydrid zersetzt und im absoluten Vakuum Benzalketen abzudestillieren versucht, so erhält man statt dessen Diphenylketen, dessen reichlichere Bildung dadurch erklärt werden kann, daß sich das wenig flüchtige Benzalketen mit der Diphenyl-essigsäure aus dem Diphenylessigsäure-anhydrid vollständig umsetzt.

Bisher konnte auch durch vorsichtige Zersetzung bei tiefer Temperatur das Benzalketen nicht gewonnen werden, das als Allenketen besonderes Interesse geboten hätte; und wir wollen deshalb versuchen, gemischte Anhydride von Benzal-malonsäure und z. B. Isobuttersäure oder Essigsäure herzustellen, bei deren Zersetzung eine solche Reaktion ja nicht zu erwarten ist.

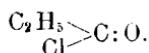
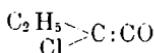
Die Zersetzung des Isopropyliden-malonsäure-diphenylessigsäure-anhydrids führte ebenfalls nicht zu dem Keten, dem Dimethylallenketen, obwohl dieses flüchtige Keten hätte leichter als das Benzalketen entstehen sollen, sondern es bildet sich ebenfalls etwas Diphenylketen.

Weiter konnte endlich aus dem Dichlormalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid das Dichlorketen nicht erhalten werden. Neben Kohlensäure-Abspaltung tritt weitergreifende Zersetzung auf; möglicherweise dadurch, daß das sehr unbeständige Dichlorketen¹⁾ sich momentan polymerisiert und diese Produkte auf das Diphenylessigsäure-anhydrid einwirken.

Erfolgreich war dagegen die Methode zur Darstellung des Äthyl-chlor-ketens aus dem Äthyl-chlor-malonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid. Dies neue Keten, das in einer Ausbeute von ca. 50% er-

¹⁾ Vergl. Ann. ¹⁾ auf nächster Seite.

halten wurde, ist ein Vertreter der halogen-substituierten Ketene. Ein solches Keten, das Methyl-brom-keten, ist im hiesigen Institut kürzlich auf andrem Wege von E. Ott dargestellt worden¹⁾. Wenn man gemäß ihrem Bau die Ketoketene den Ketonen, die Aldoketene den Aldehyden gegenüberstellt, so sollte man die halogen-substituierten Ketene mit den Säurehaloiden vergleichen; also das Äthyl-chlor-keten mit dem Propionylchlorid:



Der Siedepunkt des Ketens lässt sich nicht bestimmen, da es viel zu unbeständig ist. Er müsste zwischen 50—60° liegen, da die Ketene ja allgemein 20—40° tiefer sieden, als die entsprechenden carbonylhaltigen Verbindungen. Das Keten konnte bei —80° kurze Zeit in Form eines gelben Öles beobachtet werden, — es ist also wie die Ketoketene farbig²⁾ — aber schon nach wenigen Augenblicken polymerisiert es sich, selbst bei dieser tiefen Temperatur. Das Polymerisationsprodukt bildet eine amorphe weiße Masse, es unterscheidet sich also auffallend von den Polymerisationsprodukten der andren Ketene, die Cyclobutan-Derivate darstellen³⁾.

Die Koblenstoff-Doppelbindung der Ketengruppe wird also durch Einführung des Halogenatoms stark beeinflusst, und zwar neigt dann die an und für sich schon unbeständige Atomgruppierung noch mehr zur Polymerisation⁴⁾. Gleichtes beobachtet man ja auch beim Äthylen; während Äthylen relativ beständig ist, geben Chlor- und Bromäthylen sehr leicht in Polymerisationsprodukte über.

Die Parallele zwischen Äthylen-Derivaten und Ketenen geht in mancher Beziehung noch weiter: bei Polymerisation des Diphenyläthylens⁵⁾ wie bei der des Diphenylketens entstehen kristallisierte Cyclobutan-Derivate: Tetraphenyl-cyclobutan und Tetraphenyl-diketo-cyclobutan, Körper, die beim Erhitzen wieder in die Ausgangskörper

¹⁾ Vergl. dessen Vortrag auf der Versammlung der Deutschen Naturforscher und Ärzte in Wien 1913. Ferner dessen demnächst erscheinende Annalen-Arbeit.

²⁾ Es ist das auffallend, da in den bisherigen Fällen die Ketene, die stark zu Polymerisation neigen, farblos sind. Vergl. Staudinger »Die Ketene«, S. 103.

³⁾ Staudinger »Die Ketene«, S. 38.

⁴⁾ Das Dichlorketen könnte danach noch mehr zur Polymerisation neigen, und deshalb nicht zu erhalten sein, gerade so, wie asymm. Dichlor-äthylen unbeständiger ist als Vinylchlorid.

⁵⁾ Vergl. Hildebrand »Über die Polymerisation des asymmetrischen Diphenyl-äthylens«, Straßburg 1909.

gespalten werden. Die Polymerisationsprodukte des Chlor- und Brom-äthylens gleichen dagegen in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten vollständig dem Äthyl-chlor-keten-Polymeren¹⁾). Wir haben in beiden Fällen amorphe, weiße Massen, die sich äußerlich sehr ähnlich sehen und die sich beide beim Erhitzen vollständig zersetzen.

Reaktionen des Ketens zu untersuchen, ist bei seiner großen Unbeständigkeit sehr schwierig, da es bei -80° auch in verdünnter Lösung nur kurze Zeit haltbar ist. Mit Anilin konnte es bei -80° in das α -Chlor-buttersäure-anilid übergeführt werden²⁾.

Da dieses Keten auffallende Unterschiede von den anderen Ketenen zeigt, so ist es von Interesse, noch weitere halogensubstituierte Ketene herzustellen, und wir setzen die Arbeit in dieser Richtung fort.

Der eine von uns hat weiter gemeinsam mit Hrn. Dr. Schlubach Versuche unternommen, Oxalylchlorid auf malonsaure Salze einwirken zu lassen; hier erhält man primär Malonsäure-oxalsäure-anhydride, äußerst zersetzbare Körper, die sich sofort in Malonsäure-anhydride spalten; auch dieser Weg soll zur Darstellung neuer Ketene ausgebaut werden.

Experimenteller Teil.

Arbeitsweise.

Zuerst wurde versucht, die gemischten Anhydride durch Einwirkung von verdünnten ätherischen Ketenslösungen auf ätherische Lösungen der Malonsäure bei Gegenwart von einer Spur Chinolin als Katalysator³⁾ herzustellen. Man erhält so in der Regel nicht krystallisierte Produkte, die aber sehr leicht entstehen, wenn man in ganz konzentrierter Lösung arbeitet.

In einer Saugflasche von ungefähr 100 ccm Inhalt wurden die fein gepulverten Malonsäuren in sehr wenig absolutem Äther gelöst oder suspendiert. Dann wurde durch den Ansatz der Saugflasche Koblensäure eingeleitet und durch den Hals des Kolbens gleichzeitig die abgemessene Menge reinen Ketens, die sich in einem zuge-

¹⁾ Aus den Phenylketenen entstehen neben dem Cyclobutan-Derivat, das sich nur in geringer Ausbeute bildet, hauptsächlich harzige Stoffe. Vergl. B. 44, 533 [1911]. Es sind dies event. hochmolekulare Polymerisationsprodukte, die dem Polymeren des Phenyl-äthylens, dem Metastyrol, an die Seite zu stellen sind.

²⁾ Nach E. Ott soll das Methyl-brom-keten mit Anilin nicht in Reaktion treten.

³⁾ Vergl. Staudinger, A. 356. 65.

schmolzenen Reagensrohr befand, durch die geöffnete Capillare des Rohres einfließen gelassen. Es wurde immer ein kleiner Überschuß von Keten angewandt, um zu vermeiden, daß unveränderte Malonsäure dem gemischten Anhydrid beigemengt sei, welche sich eventuell schwer entfernen ließe. In manchen Fällen tritt sofort Reaktion unter Erwärmung ein, so daß man kühlen muß, um eine Zersetzung zu vermeiden. In andren Fällen scheidet sich das Anlagerungsprodukt erst nach längerem, oft mehrtägigem Stehen oder Schütteln an der Schüttelmaschine aus. Die Reaktionsmasse mußte dabei natürlich sorgfältig vor Luftzutritt geschützt werden.

Das Beenden der Reaktion kann man an dem fast vollständigen Entfärben der Masse erkennen; es scheidet sich dann meist von selbst, manchmal auch beim Einstellen in Kältemischung, das gemischte Anhydrid als weißer Krystallkuchen aus, der mit Petroläther im Kohlensäurestrom verrieben wird, um geringe Mengen unverändertes Diphenylketen zu lösen. Die weiße, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse wird abfiltriert. Die Ausbeuten sind fast quantitativ; alle Anhydride sind in Petroläther unlöslich, in Schwefelkohlenstoff dagegen, hauptsächlich in der Wärme, mehr oder weniger leicht löslich. Man kann die Anhydride entweder aus wenig reinem Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren oder aber die leichter löslichen in wenig Schwefelkohlenstoff auflösen und zur filtrierten Lösung niedrig siedenden Petroläther bis zur beginnenden Trübung zusetzen. Beim Umkrystallisieren ist längeres Kochen zu vermeiden, da sonst in manchen Fällen Zersetzung unter Kohlensäure-Abspaltung eintritt.

Die so als feine, weiße Nadeln erhaltenen gemischten Anhydride sind dann zur Weiterbearbeitung genügend rein.

Dimethylmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid.

Angewandt: 3.3 g Dimethyl-malonsäure in 10 ccm Äther, 9.7 g Diphenylketen. Man schüttelt 1—2 Stunden auf der Maschine, um alle Dimethyl-malonsäure zur Lösung zu bringen. Beim Einstellen in Kältemischung krystallisiert das Anhydrid aus, häufig auch spontan. Schmp. 91° unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt variiert etwas, wie auch bei den andren Anhydriden, je nach der Art des Erhitzens.

0.1494 g Sbst.: 0.4167 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 0.4471 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₄. Ber. C 76.15, H 5.38.

Gef. » 76.03, 76.00, » 5.48, 5.57.

Schmilzt man etwas Anhydrid über der Flamme in einem Reagensröhrchen zusammen, so kann man Dimethylketen am Geruch deutlich erkennen.

Die Ausbeuten an Keten sind aber nur ganz gering, wenn man die Zersetzung bei Atmosphärendruck vornimmt; sie werden bedeutend besser, wenn man das Anhydrid im Vakuum spaltet. Zur Bestimmung der Keten-Ausbeute wurden abgewogene Mengen des gemischten Anhydrids in einem Kölbchen erhitzt, es wurde ein Reagensrohr mit Ansatz vorgelegt, um eventuell überdestilliertes Isobuttersäure-anhydrid zurück zu halten; dann folgten 2 U-Röhren mit Anilin, die das Keten absorbieren sollten. Das gebildete Isobuttersäure-anilid wurde dann zur Wägung gebracht.

1.3 g Anhydrid geben bei der Zersetzung im Wasserstoffstrom, also ohne Vakuum, 0.05 g Anilid = 12.3 % Ausbeute, dagegen bei einem Vakuum von ca. 20 mm 0.19 g Anilid = 46.6 % Ausbeute. Ferner wurden aus 4.42 g gemischem Anhydrid im Vakuum bei 20 mm 0.7 g Anilid = 49 % Ausbeute erhalten.

Nebenbei sollten noch Polymerisationsprodukte des Dimethylketens entstehen; das Tetramethyl-diketocyclobutan¹⁾, das als gut krystallisierende Substanz hätte leicht nachzuweisen sein müssen, wurde nicht beobachtet. Dagegen befanden sich in der Vorlage einige Tropfen einer Flüssigkeit, die im Geruch an das flüssige Dimethyl-keten-Polymer²⁾ erinnerte. Der Rückstand aus dem gemischten Anhydrid nach seiner Zersetzung im Vakuum bestand aus fast reinem Diphenylessigsäure-anhydrid. Schmp. ca. 93° statt 98°

Um die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zu bestimmen, wurde das Anhydrid in einem Reagensrohr mit Ansatz unter Durchleiten eines Wasserstoffstroms zersetzt und die Kohlensäure, nachdem der Gasstrom eine kleine Waschflasche mit Anilin zur Entfernung des Ketens passiert hatte, in zwei hintereinander geschalteten Spiralvorlagen mit einer abgemessenen Menge Barytwasser absorbiert. Der Überschuß des Barytwassers wurde mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Bernsteinsäure zurücktitriert.

Angewandt 0.130 g Anhydrid. Nach 1-stündigem Erhitzen auf 120° wird unterbrochen. Verbrauch an $\frac{1}{10}\text{-n}$. Barytwasser 47.1 ccm, entsprechend 94.2 % abgespaltener Kohlensäure. Es wird weiter noch 1 Stunde bis 170° erhitzt; Verbrauch $\frac{1}{10}\text{-n}$. Barytwasser 2.6 ccm, entsprechend 5.2 % Kohlensäure.

Diäthylmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid.

Angewandt 3 g Diäthyl-malonsäure, 5 ccm Äther, 7.6 g Diphenylketen. Auch hier tritt sofort Reaktion und Erwärmung ein, und nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit fast völlig entfärbt und zu dem Krystallbrei des Anhydrids erstarrt. Schmp. 94° aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther.

¹⁾ Wedekind und Weißwange, B. 39, 1631 [1906].

²⁾ Staudinger und Klever, B. 40, 1149 [1907].

0.1580 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1891 g Sbst.: 0.5335 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₃₅H₃₂O₆. Ber. C 76.64, H 5.89.
Gef. » 76.90, 76.90, » 5.84, 5.79.

Beim Erhitzen im Reagensrohr kann man auch bei diesem Anhydrid die Keten-Bildung am Geruch deutlich wahrnehmen. Die Ausbeute ist bei Zersetzung im Vakuum größer als bei Zersetzung unter Atmosphärendruck.

0.6918 g Anhydrid geben bei der Zersetzung im Wasserstoffstrom 0.055 g Diäthylessigsäure-anilid, entsprechend einer Keten-Ausbeute von 22.9 %.

5 g Anhydrid, im Vakuum zersetzt, geben 1.121 g Diäthylessigsäure-anilid, 63.9 % Keten.

Erhitzt man bei der Zersetzung des Anhydrids im Vakuum etwas stärker, so geben bei einer Ölbad-Temperatur von 200—220° bei Anwendung von 5 g Anhydrid einige Tropfen einer gelben Flüssigkeit über, die unter Durchleiten von Kohlensäure in Petroläther gelöst wird und mit Anilin Diphenyl-acetanilid liefert; das Produkt muß also Diphenylketen darstellen. Diphenylessigsäure-anhydrid, das sonst noch in Betracht käme, ist einmal in Petroläther schwer löslich, und weiter bildet sich daraus bei Zusatz von Anilin neben Anilid auch eine äquivalente Menge Diphenyl-essigsäure, die hier nicht oder nur in Spuren beobachtet wurde.

Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure: I. 0.4571 g geben bei 1-stündigem Erhitzen auf 150° 97.7 % Kohlensäure ab (verbraucht 16.3 ccm Barytwasser).

II. 0.6918 g Sbst., auf 130—140° 3 Stunden erhitzt, verbrauchten an Barytwasser 49.03 ccm — 98.9 % CO₂.

Versuche mit Malonsäure und Äthyl-malonsäure.

1. Angewandt 2.5 g Malonsäure, 10 ccm Äther, 10 g Diphenylketen. Die Malonsäure geht langsam und erst nach 1-tägigem Schütteln in Lösung und die Ketenfarbe verschwindet nur allmählich. Nach mehrtätigem Stehen färbt sich die Lösung dunkel und es scheiden sich reichlich Krystalle aus, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther reines Diphenylessigsäure-anhydrid darstellen. Beim Abdunsten des Äthers im Vakuum werden nur braune, schmierige Produkte erhalten.

2. Angewandt 2.5 g Äthyl-malonsäure, 5 ccm Äther, 7.6 g Diphenylketen. Die Äthyl-malonsäure geht ebenfalls nur langsam in Reaktion; nach mehrtätigem Stehen scheidet sich ein Öl ab, aus dem allmählich Diphenyl-acetanhydrid auskrystallisiert. Ein gemischtes Anhydrid konnte nicht erhalten werden. Das Zersetzungprodukt des Äthylmalonsäure-anhydrids ist noch zu untersuchen.

Benzalmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid.

Angewandt 8.5 g Benzal-malonsäure, 10 ccm Äther, 19 g Diphenylketen. Es tritt erst nach längerem Schütteln auf der Maschine Lösung der Benzal-malonsäure und Entfärbung des Ketens ein. Nach einem Tag wird in Kältemischung gestellt. Schmelzpunkt des aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther auskristallisierten, gemischten Anhydrids 103°.

0.1311 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₃₈H₂₈O₆. Ber. C 78.60, H 4.82.

Gef. » 78.17, » 5.29.

Dieses Anhydrid ist beständiger als die vorigen; beim Schmelzpunkt zersetzt es sich nur langsam unter Kohlensäure-Abspaltung, und lebhaft wird die Zersetzung erst bei ca. 130—140°. Bei längerem Erhitzen auf 160° ist die Kohlensäure-Abspaltung fast quantitativ.

0.4224 g Anhydrid, 6 Stunden lang auf 150° erhitzt, brauchen zur Neutralisation der abgespaltenen Kohlensäure 14.5 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Barytwasser. Ber. 14.56.

0.6987 g Anhydrid, 2 Stunden auf 108° erhitzt, spalten 52 % CO₂ ab (Verbrauch an Barytwasser 12.35 ccm), dann, 6 Stunden auf 170° erhitzt, noch 49.2 % CO₂ (Verbrauch an Barytwasser 11.84 ccm. Ber. 24.8 ccm).

10 g des gemischten Anhydrids wurden in einem Fraktionierkolben im absoluten Vakuum vorsichtig zersetzt, und die Temperatur des Ölbades wurde langsam bis ca. 180° gesteigert. Dabei ging in die Vorlagen ein dünnflüssiges, orange gefärbtes Öl über, das bei nochmaliger Destillation in eine angeschlossene weitere Vorlage bei ca. 100° im absoluten Vakuum destillierte. Menge des Destillates ca. 1 ccm. Der Körper ist Diphenylketen und wurde zur Identifizierung in Diphenyl-essigsäure, Diphenylessigsäure-anilid, Diphenylessigsäure-äthylester übergeführt. Der Kolbenrückstand besteht aus einer zähen Masse, aus der sich Krystalle abscheiden. Diese waren nicht zu reinigen; nach Verseifen mit alkoholischem Kali wurde hauptsächlich Diphenyl-essigsäure und wenig Zimtsäure erhalten, welch letztere durch ihre größere Löslichkeit in heißem Wasser abgetrennt werden konnte. Vermutlich lag also ein Gemisch von Diphenylessigsäure-anhydrid und Zimtsäure-anhydrid vor.

Isopropylidenmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid.

Angewandt 2.9 g Isopropyliden-malonsäure, 5 ccm Äther, 8.4 g Diphenylketen. Nach kurzer Zeit tritt unter Erwärmung Reaktion ein und nach einer Viertelstunde erstarrt die fast farblose, dickflüssige Lösung beim Einstellen in Kältemischung zu einem Krystallbrei. Schmp. 101°, aus Schwefelkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

0.1290 g Sbst.: 0.3609 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₃₄H₂₈O₆. Ber. C 76.66, H 5.29.

Gef. » 76.30, • 5.62.

Auch dieses Anhydrid zersetzt sich, wie das vorige, beim Schmelzpunkt nur langsam und erst lebhafter bei höherer Temperatur.

0.7480 g geben bei 4-stündigem Erhitzen auf 110° nur 30.6 % Kohlensäure ab (verbraucht 8.6 ccm, ber. 28.1 ccm Barytwasser). Nach weiterem 2-stündigem Erhitzen auf 175° werden noch 70.8 % Kohlensäure abgespalten (verbraucht 19.9 ccm Barytwasser).

2 g des gemischten Anhydrids werden im Vakuum zersetzt; in die erste, nicht gekühlte Vorlage destilliert — hauptsächlich am Ende der Reaktion beim stärkeren Erhitzen — eine orangefarbene Flüssigkeit über, die in Petroläther mit gelber Farbe löslich ist und mit Anilin Diphenyl-acetanilid liefert. Also hat sich auch hier wahrscheinlich Diphenylketen gebildet. In der zweiten, mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensierten sich außer Kohlensäure einige Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit, die mit Anilin Krystalle vom Schmp. ca. 175° gab. Der Körper ist nach Mischprobe mit Diphenylacetanilid, Schmp. 180°, identisch, also war das Diphenylketen in Spuren mitgerissen worden; demnach ist hier eine ähnliche sekundäre Reaktion erfolgt, wie bei der Zersetzung des vorigen Anhydrides. Als Rückstand blieb im Kolben eine tiefbraun gefärbte, schmierige Masse, aus der sich in geringer Menge Diphenyl-acetanhydrid durch Behandeln mit Äther ausscheiden ließ. Möglicherweise polymerisiert sich das Keten sehr rasch schon beim Entstehen, und die Polymerisationsprodukte werden weiter beim Erhitzen zersetzt.

Dichlormalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid.

Die Darstellung des gemischten Anhydrids gelingt nur dann gut, wenn man sehr wenig Äther als Lösungsmittel anwendet: 2 ccm auf 5.4 g Dichlor-malonsäure und 12.6 g Diphenylketen. Die Malonsäure geht sofort in Lösung und nach ca. 12-stündigem Stehen erstarrt das dicke Öl durch Einstellen in Kältemischung zu einer Krystallmasse. Das Anhydrid ist empfindlicher als die vorher beschriebenen und muß sehr vorsichtig und schnell aus wenig Schwefelkohlenstoff unter nachheriger Zugabe von ganz niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Auch beim Stehen im Exsiccator zersetzt es sich allmählich unter Bildung von Diphenylessigsäure-anhydrid. Das abfiltrierte Anhydrid wurde deshalb unter Abkühlen auf 0° im absoluten Vakuum rasch getrocknet und sofort zur Analyse gebracht. Schmp. 74° unter Zersetzung.

0.1571 g Sbst.: 0.3801 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1872 g Sbst.: 0.0952 g AgCl.

C₃₁H₂₂O₆Cl₂. Ber. C 66.31, H 3.92, Cl 12.66.
Gef. » 66.00, » 4.33, » 12.99.

Das gemischte Anhydrid zersetzt sich stürmisch beim Erhitzen im Röhrchen unter Dunkelfärbung, und bei längerem Erhitzen spaltet sich mehr als die berechnete Menge Kohlensäure ab. 0.9559 g geben nach 5-stündigem Erhitzen auf 100° soviel Kohlensäure ab, daß 37.2 ccm Barytwasser zur Neutralisation gebraucht werden; ber. 34.1 ccm. Es ist ein Zeichen, daß auch tiefergreifende Zersetzung erfolgt. Dichlorketen konnte bisher nicht erhalten werden, auch nicht beim Zersetzen des Anhydrids im Vakuum. Als Rückstand verbleibt eine schmierige, dunkle Masse, die sich bei starkem Erhitzen unter Salzsäure-Abspaltung zersetzt und aus der sich Diphenylessigsäure-anhydrid nur in ganz geringer Menge isolieren läßt. Möglicherweise haben sich von dem sehr unbeständigen Dichlorketen momentan Polymerisationsprodukte gebildet, deren weitere Zersetzung zu den dunkel gefärbten Massen geführt hat.

Äthyl-chlor-malonsäure.

Die Äthyl-chlor-malonsäure wurde, analog dem Verfahren von M. Conrad und Reinbach¹⁾ zur Darstellung von Dichlor-malonsäure aus Malonsäure, aus Äthyl-malonsäure dargestellt. 20 g Äthyl-malonsäure wurden mit 23 g Sulfurylchlorid in 50 ccm absolutem Äther gelöst und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Ab-saugen des Lösungsmittels wird die zurückgebliebene krystallisierte Säure aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 101—102°.

0.1456 g Sbst.: 0.3269 g CO₂, 0.0965 g H₂O.
C₅H₇O₄Cl. Ber. C 36.04, H 4.23.
Gef. » 36.31, » 4.39.

Äthylchlor-malonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid.

Angewandt 10.6 g Äthyl-chlor-malonsäure, 25 g Diphenylketen, 12 ccm absoluter Äther. Die Säure löst sich rasch auf, und nach 1—2-stündigem Stehen erstarrt in der Regel die Masse. Schmp. 95—96° aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther. Das Anhydrid ist längst nicht so empfindlich wie das vorstehend beschriebene.

0.2556 g Sbst.: 0.6688 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 13.08 g Benzol, T₁—T₂ = 0.136°.

C₃₃H₂₂O₆Cl. Ber. C 71.39, H 4.90, Mol.-Gew. 554.5.
Gef. » 71.36, » 5.07, » 517.

¹⁾ B. 35, 1815 [1902]

Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Anhydrid lebhaft. Zur Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäuremenge wurden 1.2147 g Anhydrid im Wasserstoffstrom zersetzt: Verbrauch $\frac{1}{10}\text{-}n.$ Barytwasser 43.5 ccm, entsprechend 99.26 % der Theorie.

Äthyl-chlor-keten.

Die Bildung des Äthyl-chlor-ketens kann man beim Erhitzen des Anhydrids im Reagensrohr an dem eigentümlichen Geruch wahrnehmen, der stechend ist, aber dabei etwas an den Geruch des Vinylchlorids erinnert.

Zur Darstellung des Ketens nimmt man die Zersetzung im Vakuum vor und zwar wurde das Anhydrid in Portionen von 5—10 g in einem Fraktionierkolben zersetzt. Die erste Vorlage, ein Reagensrohr mit Ansatz, wird mit Eis gekühlt, dann schließt sich ein dicht mit Glaswolle gefülltes, ca. 10 cm langes Rohr an, welches den Zweck hat, feine Flüssigkeitströpfchen, die durch den Gasstrom mitgerissen sind, zurückzuhalten, dann endlich folgt das Kondensationsgefäß für das Keten, eine schmale U-Röhre, die entweder auf -80° oder -180° gekühlt wurde. Drei Wasserstrahl-Luftpumpen sind angeschlossen, um ein möglichst gutes Vakuum auch bei rascher Kohlensäure-Abspaltung zu erzielen.

Zersetzt man das Anhydrid durch schwaches Erwärmen mit freier Flamme, so setzen sich in der Vorlage beim Abkühlen auf -80° gelbe Öltröpfchen ab, die aber schon nach kurzer Zeit — nach 1—2 Minuten —, auch bei der tiefen Temperatur, sich völlig entfärben und in eine weiße, feste Masse übergehen¹⁾), die ganz ähnlich aussieht wie das Polymere des Vinylbromids. Am Schluß des Erhitzens findet eine tiefergreifende Zersetzung unter Abspaltung von HCl statt²⁾). In die erste Vorlage destilliert ein noch nicht näher untersuchtes, gelbliches Öl; im Kolben bleibt unreines Diphenyl-acetanhydrid zurück.

Bei einem andren Versuche wurde die Vorlage auf -180° gekühlt; dabei schied sich in dem U-Rohr eine feste, gelbliche Masse und feste Kohlensäure ab. Es wurde vorsichtig erwärmt und im Vakuum die Kohlensäure weggetrieben; wir hofften, das Äthylechlor-keten so entweder fest oder flüssig in reinem Zustande wenigstens kurze Zeit erhalten zu können, aber auch bei diesen ganz tiefen Temperaturen polymerisiert sich das Keten, und man erhält nach Wegnahme der flüssigen Luft sehr bald wieder das weiße Polymere, das an den Wänden des Rohres ansitzt. Ausbeute 0.705 g aus 8 g

¹⁾ Unrein ist das Polymere schmierig und oft klebrig.

²⁾ Eventl. infolge Zersetzung des Polymeren.

= 46.8 %, II. 1.01 g aus 11 g = 50.4 %. Selbst in ätherischer Lösung bei -80° ist das Keten nur kurze Zeit beständig. 3 g Anhydrid wurden zersetzt, wobei in die Vorlage ca. 5 ccm Äther gegeben und auf -80° gekühlt wurde. Die Keten-Dämpfe lösen sich in Äther mit gelber Farbe, aber schon nach einigen Sekunden ist die Lösung vollständig farblos und beim Abdunsten des Äthers scheidet sich das Polymere als glasige, etwas klebrige Masse aus (0.09 g) und ist dann danach in Äther nicht mehr völlig löslich, sondern bleibt als amorphe flockige Masse z. T. ungelöst.

Um die Reaktion zwischen dem Keten und Anilin zu untersuchen, wurde in die Vorlage eine ganz verdünnte ätherische Anilinlösung gegeben, auf -80° gekühlt und im Vakuum das aus 2 g Anhydrid erhaltene Keten in die Vorlage geleitet. Nach einigen Minuten wird der Inhalt der Vorlage aufgearbeitet, und man erhält ein bei 73—74° schmelzendes Anilid, das nach Mischprobe mit dem Chlorbuttersäure-anilid¹⁾, das aus Chlor-buttersäure dargestellt war, identisch ist.

Das Keten-Polymeren ist in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther unlöslich, leicht dagegen in Schwefelkohlenstoff; es kann aber aus dieser Lösung nicht wieder ausgefällt werden. Beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhält man es als klebrige, durchsichtige Masse. Das Polymere schmilzt unscharf bei 84—86°. Es hat einen eigentümlichen Geruch, der an den des Ketens erinnert, aber nicht stechend ist.

0.2003 g Sbst.: 1.6621 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

(C₄H₅OCl)x. Ber. C 45.92, H 4.82.

Gef. » 45.57, » 4.83.

Beim höheren Erhitzen des Polymeren tritt vollständige Zersetzung ein; ein Teil bleibt als schwarzer Rückstand, es entweicht Salzsäure und destilliert ein Öl über, event. Chlor-buttersäure-chlorid, das durch Anlagerung von Salzsäure an das Keten entstanden ist.

¹⁾ α-Chlor-buttersäure, hergestellt aus Äthyl-chlor-malonsäure, wird mit PCl₅ chloriert und das Chlorid in das Anilid verwandelt.