

Phänomens. Schon Fischer und Ach haben sich gegen eine Deutung als Lactam- und Lactim-Formen geäußert, und wir haben oben gesehen, daß auch das spektroskopische Verhalten der Säuren zu einer solchen Deutung nicht auffordert. Dagegen scheint es mir wichtig zu sein, daß von den beiden isomeren Verbindungen, die durch Methylierung der Harnsäure entstehen, die eine in alkalischer, die andere aber in saurer Lösung gebildet wird. Man kann dies so deuten, daß die eine, die α -Säure, dadurch entsteht, daß das Methyljodid mit Kaliumurat reagiert und das Methyl dabei den Platz des Kaliumatoms, d. h. den Platz des Wasserstoffatoms in 3-Stellung in der Harnsäure einnimmt. Die ζ -Säure entsteht aber durch Methylierung in saurer Flüssigkeit, und dies führt natürlich zu der Annahme, daß hier das Methyljodid an die NH-Gruppe addiert wird. Das Methyl kann aber dann nicht den Platz des gleichzeitig anwesenden Wasserstoffatoms besetzen, und nach der für die Fertigung des Methyl-harnsäure-Moleküls notwendigen Abspaltung von Jodwasserstoff kann das Methyl also hier in der ζ -Säure einen anderen Platz am Stickstoff als in der α -Säure einnehmen. Das Phänomen würde von derselben Art wie die Stickstoff-Isomerie bei den Oximen sein, und es lädt zu weiteren Untersuchungen über die Alkylierung cyclischer Stickstoffverbindungen ein¹⁾.

263. H. Staudinger und H. Hirzel²⁾: Über die Zersetzung von Diazo-essigester-Derivaten in der Wärme³⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Schröter⁴⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, daß sich Phenyl-benzoyl-diazomethan beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung zersetzt, wobei sich das entstehende Methylderivat in Diphenylketen umlagert.

Es war sehr naheliegend, diese glatte Umsetzung unter Verwendung ähnlich gebauter Ketodiazoderivate, z. B. der von Wolff dargestellten Diazoanhydride, zur Gewinnung von sonst nicht zugänglichen Ketenen zu benutzen. Daß dies bis jetzt nicht geschehen ist, dürfte vielleicht der ziemlich mühsamen Darstellung dieser Körper

¹⁾ Versuche über die Äthylierung der Harnsäure, sowie über die Alkylierung des Alloxans und der Diäthyl-barbitursäure und anderer Verbindungen sind in Angriff genommen.

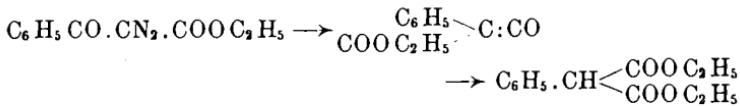
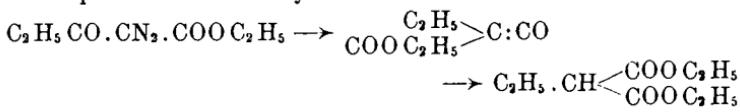
²⁾ Vergl. Hirzel, Dissertat., Zürich 1916.

³⁾ Diazoverbindungen. XIV. Mitteilung (vorige Mitteilung S. 1978).

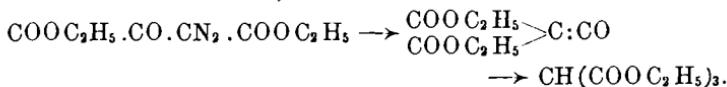
⁴⁾ B. 42, 2336 [1909].

zuzuschreiben sein. Dann hat Wolff über ihre Zersetzung Beobachtungen gemacht, die wenig ermutigend waren, diesen Weg zur Darstellung neuer Ketene zu betreten. So soll sich Acetyl-diazoessigester (Diazo-acetessigester)¹⁾ beim Erhitzen über 100° lebhaft zersetzen, wobei namentlich Methyl-malonester entsteht an Stelle des zu erwartenen Methylketen-carbonesters.

Nachdem nun die in der vorigen Arbeit beschriebene Methode zur Darstellung von Diazoesterderivaten aufgefunden war, wurden von neuem Versuche vorgenommen, diese Verbindungen durch Zersetzen in Ketene überzuführen. Aber bei der bei hoher Temperatur vorgenommenen Zersetzung von Propionyl- und Benzoyl-diazoessigester wurde entsprechend den früheren Erfahrungen Äthyl-malonester resp. Phenyl-malonester gewonnen, statt des bekannten Äthylketen-carbonesters resp. des neuen Phenylketen-carbonesters:



Nur bei der Zersetzung des Diazo-ketobornsteinsäure-esters erhielten wir den erwarteten Keten-dicarbonester, allerdings stark verunreinigt durch Methantricarbonester²⁾:



Durch weitere Versuche konnte aber festgestellt werden, daß die Bildung der entsprechenden Malonesterderivate auf eine Zersetzung der intermediär entstandenen Ketene zurückzuführen ist. Sowohl Äthyl- und Phenyl-keten-carbonester, wie auch Keten-dicarbonester werden durch mehrstündigtes Erhitzen auf 200° in die entsprechenden Malonesterderivate übergeführt. Diese Umsetzung ist unter allen Umständen mit der Zerstörung eines Moleküls Keten verbunden, worauf die starke Harzbildung hindeutet; der eigentliche Reaktionsverlauf dieser merkwürdigen Zersetzung ist im übrigen nicht näher zu formulieren, und Nebenprodukte, welche eine Aufklärung geben könnten, waren nicht zu isolieren.

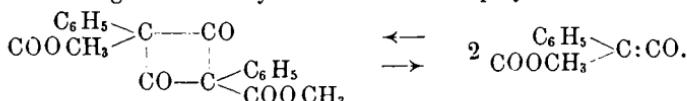
Infolge dieser sekundären Reaktion erwies es sich als notwendig, einen Weg zu finden, die Zersetzung bei möglichst niedriger Tempe-

¹⁾ A. 325, 144 [1903].

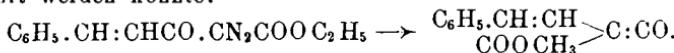
²⁾ Zuerst beschrieben in der Dissertat. Becker, Zürich 1914.

ratur vor sich gehen zu lassen. Dies konnte durch Verkochen in Xylol unter Zugabe von Platinschnitzeln¹⁾ (Katalysator zur Beförderung der Stickstoffabspaltung) erreicht werden, wie quantitative Messungen — vorgenommen mit einer Reihe der neuen Diazoessigester-derivate — erkennen ließen.

Unter Anwendung dieses neuen Verfahrens gelang es, den Keten-dicarbonester auf einfache Weise beinahe rein zu erhalten, und ebenso führte die analog vorgenommene Zersetzung des Benzoyl-diazoessigsäure-methylesters zum unbekannten Phenyl-ketencarbonester resp. dessen Polymerisationsprodukt, dem Diphenyl-diketocyclobutan-dicarbonester, der wie analoge Keten-Polymeren leicht zu entpolymerisieren war:



Auf gleiche Weise hofften wir, aus Cinnamoyl-diazoessigester zum Styrylketen-carbonester zu gelangen; die Stickstoffabspaltung geht auch hier quantitativ vor sich — wenn auch nicht so leicht wie beim Benzoyl-diazoessigester —, und trotzdem gelang es nicht, das entsprechende Keten zu isolieren. Die dabei entstehenden dickflüssigen Produkte dürften polymeres Keten enthalten, das aber voraussichtlich nicht ein Cyclobutanderivat darstellt, da eine Entpolymerisierung nicht durchgeführt werden konnte:



Durch Zersetzung des nicht rein erhaltenen Crotonyl-diazoessigesters sollte man den Propenylketen-carbonester gewinnen können; die Versuche führten aber zu keinem Resultat.

Bei Oxalyl-bis diazoessigester endlich sollte man folgendes Diketenderivat erwarten:



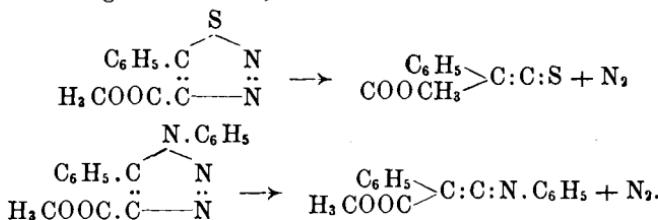
Die 2 Mol. Stickstoff wurden zwar quantitativ abgespalten, die Bildung des Ketens konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Einige orientierende Versuche, die Thiodiazol- und Triazolderivate zu den entsprechenden Thioketenen und Imenen zu zersetzen, zeigten, daß — Wolff²⁾ hat bereits darauf hingewiesen — diese Ringsysteme bedeutend widerstandsfähiger sind als die Diazoverbindungen; wenn es auch gelang, Stickstoff quantitativ abzuspalten, so führte die Zersetzung, wohl infolge der dazu nötigen sehr hohen Temperatur,

¹⁾ A. Loose (J. pr. [2] 79, 505) hat beobachtet, daß namentlich Kupferpulver auf Diazoessigester stickstoffabspaltend wirkt; diesbezügliche Versuche mit Benzoyl- und Oxalyl-diazoessigester hatten ein wenig günstiges Resultat.

²⁾ A. 333, 1 [1904].

nicht zu den gesuchten Produkten, deren Vergleich mit den Ketenen viel Interesse geboten hätte¹⁾):



Experimenteller Teil.

Quantitative Versuche über die Abspaltung des Diazo-stickstoffs.

Allgemeine Arbeitsweise: 0.1—0.2 g des analysenreinen Diazokörpers wurden in 5 ccm Xylol mit einem Platinschnitzel als Katalysator so erhitzt, daß der Stickstoff quantitativ zur Messung gebracht werden konnte. Als Zersetzungsgefäß diente ein Reagensglas mit seitlichem, nach aufwärts gerichtetem, 50 cm langem Ansatz, der — unter Zwischenschaltung einer mit Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlage — mit einem Azotometer verbunden war; die Vorlage hatte die Aufgabe, mitgerissenen Xyloldampf zurückzuhalten. Durch die Apparatur wurde während des Versuchs ein schwacher Kohlensäurestrom geleitet. Um gleichmäßige Temperatur zu erhalten, wurde das Reagensglas nicht direkt, sondern mit Xyloldampf erhitzt.

Folgende Resultate zeigen, daß bei allen den untersuchten Diazoverbindungen quantitativ der Diazostickstoff abgespalten wird; es ist aus der Zusammenstellung zu ersehen, daß die Thiodiazole und namentlich die Triazole weit beständiger sind, als die Diazoverbindungen.

Die Verbindungen sind nach ihrer Beständigkeit angeordnet.

Diazoverbindung	s g	v ccm	b mm	t °C	N%/ ber.	N%/ gef.
A. In 5 ccm Xylol bei 138°.						
COOC ₆ H ₅ .CO.CN ₂ .COOC ₆ H ₅	0.1672	30.6	720	24	13.1	13.4
C ₆ H ₅ .CO.CN ₂ .COOCH ₃	0.2500	30.6	731	17	13.7	13.9
C ₂ H ₅ .CO.CN ₂ .COOC ₆ H ₅	0.1725	26.6	719	21	16.5	16.9
CH ₃ .CO.CN ₂ .COOC ₆ H ₅	0.1823	30.8	720	24	18.0	18.4
COOCH ₃ .CN ₂ .CO.CO.CN ₂ .COOCH ₃	0.1500	29.4	737	15	22.2	22.5
C ₆ H ₅ .CH:CH.CO.CN ₂ .COOCH ₃	0.1629	18.3	720	20	12.2	12.4
B. Ohne Lösungsmittel; im Ölbad, Temp. gesteigert von 160—280°.						
C ₆ H ₅ .CS.CN ₂ .COOCH ₃	0.1452	16.0	718	16	12.7	12.3
C. Mit freier Flamme Zersetzung eingeleitet.						
C ₆ H ₅ .CN(C ₆ H ₅).CN ₂ .COOCH ₃	0.1412	13.0	721	21	10.0	10.1

¹⁾ Vergl. die Zersetzung des Diphenyl-thiodiazols, 5. Mitteilung.

Zersetzung des Benzoyl-diazoessigsäure-äthylesters.

Bei einem Vakuum von 11 mm wurde roher Ester in einen auf 250° erhitzen Destillierkolben getropft und das in einem Destillierkolben aufgefangene Destillat, welches mit Anilin nicht reagierte und somit kein Keten sein konnte, noch zweimal fraktioniert, wobei die Hauptmenge, eine farblose Flüssigkeit, zwischen 167—170° bei 11 mm überging; eine Mittelprobe wurde analysiert und erwies sich als Phenylmalonester.

0.1721 g Sbst.: 0.4176 g CO₂, 0.1065 g H₂O.
 $C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.1, H 6.8.
 Gef. » 66.18, » 6.8.

Der erhaltene Phenyl-malonsäureester (Sdp. 170—172° bei 14 mm) wurde zur weiteren Identifizierung zur Phenyl-malonsäure¹⁾, Schmp. 152°, verseift. Versuche, die Zersetzung im absoluten Vakuum unter vorsichtigerem Erhitzen vorzunehmen, führten ebenfalls zu Phenylmalonester.

Ganz analog wurde aus Propionyl-diazoessigester neben schmierigen Zersetzungprodukten Äthyl-malonester erhalten, der durch Überführung in das Äthylmalonsäure-dianilid charakterisiert wurde. Äthylketen-carbonester entstand bei der Zersetzung nur in ganz geringen Mengen (identifiziert durch Überführen in Äthyl-malonestersäure-anilid).

Phenyl-keten-carbonsäure-methylester, COOCH_3
 $C_6H_5>C:\text{CO}$.

12 g reiner Benzoyl-diazoessigsäure-methylester wurden in 50 ccm erwärmtem Xylol gelöst und im Kohlensäurestrom (um eventuell Autoxydation zu verhindern) unter Zugabe von einigen Platin schnitzeln bis zur beendeten Stickstoffabgabe gekocht, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum wurde der zähe dunkle Rückstand, der unreines polymeres Keten darstellte, aus einem Claisen-Kolben im absoluten Vakuum destilliert, dabei gingen zwischen 80—85° bei 0.2 mm 7 g = 70% der berechneten Menge Phenylketen-carbonester als citronengelbes, dünnflüssiges Öl über (II. Versuch: aus 30 g Benzoyl-diazoessigester resultierten 18 g Keten = 72%).

0.1730 g Sbst.: 0.4305 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.2472 g Sbst. in 11.78 g Benzol: T₁ — T₂ = 0.563°.

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68.17, H 4.54, Mol.-Gew. 176.
 Gef. » 67.88, » 4.39, » 186.

Die nähere Beschreibung des Ketens erfolgt später.

¹⁾ W. Wislicenus, B. 27, 1093 [1894].

Zersetzung des 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-4-carbonsäure-methylesters.

Die Darstellung des Phenyl-thioketen-carbonesters durch Zersetzung des obigen Körpers gelingt nicht. Zersetzt man das Thiodiazolderivat durch Erhitzen mit freier Flamme unter Zugabe von Platinsschnitzel, so destilliert bei nicht genügend langem Erhitzen noch unverändertes Produkt über, bei längerem Erhitzen verharzt alles zu einer dunklen, übelriechenden Schmiede. Beim Erhitzen im Vakuum destilliert das Produkt unverändert über.

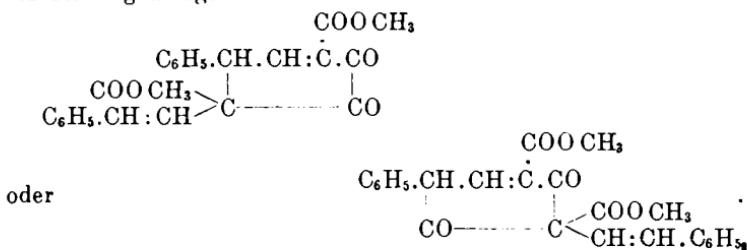
Ein Zersetzungsversuch im Bombenrohr hatte ebenfalls negatives Resultat.

Zersetzung des Cinnamoyl-diazoessigsäure-methylesters.

Cinnamoyl-diazoessigsäure-methylester spaltet den Diazostickstoff etwas schwerer ab, als die andern untersuchten Diazoverbindungen.

Verkocht man wie bei den vorigen Versuchen eine Xylolösung unter Zugabe von Platin, so erhält man eine rote Lösung, in der kein Keten enthalten ist — mit Anilin wurde nicht das erwartete Säure-anilid erhalten. Nach Verdampfen der Lösung bleibt ein dunkles Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war, und ebenso sich beim Erhitzen im absoluten Vakuum nicht aufspalten ließ. Es liegt also kein Cyclobutanderivat vor.

Eventuell könnte bei dem Styrylketencarbonester die Polymerisation derart erfolgt sein, daß sich 1 Mol. Keten in ein anderes in 1.4-Stellung anlagert:



Durch Verseifen sollten beide Produkte in ein Phenyl-dioxystilben übergehen, das erste in ein *o*-, das zweite in ein *m*-Dioxypunkt.

Nach der Verseifung wurde eine schlecht krystallisierende Substanz erhalten, die mit Eisenchlorid die für die Brenzcatechinderivate charakteristische Grünfärbung zeigt.

Keten-dicarbonester, $(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CO}$.

Zur Gewinnung des Keten-dicarbonsäure-äthylesters wurde der Diazo-ketobornsteinester undestilliert angewandt, da derselbe leicht ex-

plodiert und sich deshalb nur in kleinen Mengen im absoluten Vakuum destillieren läßt. Anfänglich wurden große Mengen dieser Diazoverbindung durch Eintropfen in einen erhitzten Kolben im Vakuum zur Zersetzung gebracht, wobei es schließlich nach vielen Versuchen gelang, aus den stark mit Methan-tricarbonsäure-triäthylester verunreinigten Produkten reinen Ketendicarbonester zu isolieren.

Erst am Schlusse der Arbeit konnten wir auf Grund der Erfahrungen beim Zersetzen der andern Diazoverbindungen zeigen, daß sich auch dieses Keten nach der neuen Methode bei Gegenwart von Platin weniger mühsam und in viel besserer Ausbeute gewinnen läßt, wobei Tricarbonsäureester nur in geringen Mengen auftritt.

Der Ketendicarbonester ist äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit, weit mehr als die früher bekannten Ketene, und geht dabei — infolge Unbeständigkeit der primären Methantricarbonylähylestersäure — in Malonester über, so daß auch dieser meist als geringe Verunreinigung auftritt. Beim Arbeiten ist also auf peinliches Trocknen der Gefäße zu achten. Da der Ketendicarbonester gegen Sauerstoff sehr beständig ist, so ist Ausschluß von Luft beim Arbeiten dagegen nicht nötig.

Beim Zersetzen von rohem Diazoester, gewonnen aus 175 g Diazoessigester + 140 g Oxalestersäurechlorid, der nicht vom Chloressigester befreit wurde, durch Eintropfen in einen auf ca. 250° erhitzten Fraktionierkolben, und zwar so langsam, daß der Druck nicht über ca. 20 mm steigt, wurde ein braunes Destillat erhalten, das sich durch oftmaliges Destillieren im Ladenburg-Claisen-Kolben in seine Bestandteile zerlegen ließ. Der Malonester befindet sich im Vorlaufe in den bei ca. 110° bei 12 mm siedenden Anteilen, es wurde ca. 1 g durch öftere Destillation isoliert und als Anilid charakterisiert.

Die höher bei 130—135° siedenden Anteile bestehen aus Methantricarbonester. Nach wiederholter Destillation erstarrt der Ester zu Krystallen, die mit Methantricarbonester identisch sind. Schmp. 30° (Sdp. 134—135°, 11 mm).

Zur Charakterisierung wurde derselbe in das Trianilid durch längeres Kochen mit überschüssigem Anilin verwandelt. Schmp. 232—234° aus Eisessig.

0.1627 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{22}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.26.

Der Ketendicarbonester ist im Mittellauf enthalten und ist eine farblose Flüssigkeit, die in reinem Zustand bei 115—116° bei 11 mm siedet.

0.1504 g Sbst.: 0.2826 g CO_2 , 0.0801 g H_2O . — 0.1656 g Sbst.: 0.3114 g CO_2 , 0.0836 g H_2O . — 0.1645 g Sbst. in 13.75 g Benzol: T_1-T_2 0.292°. — 0.1970 g Sbst. in 13.64 g Benzol: T_1-T_2 0.347°.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51.58, H 5.42, Mol.-Gew. 186.
Gef. > 51.24, 51.28, > 5.96, 5.65, > 205, 208.

Aus ganz reinem Ketendicarbonester wurden 21 g (d. h. ca. 15 % Ausbeute) isoliert; daneben resultierten 30 g mäßig reines Produkt, so daß die Ausbeute an rohem Keten ca. 35 % beträgt. 31 g wenig Keten enthaltender Vor- und Nachlauf wurde gesondert gesammelt.

Durch Zersetzen des rohen Diazoketobernsteinsäureesters in kochendem Xylol mit Platin wurden 54 % an Keten und nur geringe Mengen Methantricarbonester gewonnen. Die Ausbeute kann wohl weiter verbessert werden, wenn man destillierten Diazoester zersetzt. Die weitere Beschreibung des Ketens erfolgt an anderer Stelle.

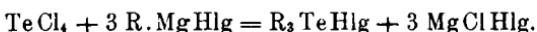
Zersetzung des Oxalyl-bis-diazoessigsäure-methylesters.

Wie die quantitativen Messungen zeigten, werden beim Kochen in Xylol 2 Mol. Stickstoff abgespalten. Aus der roten Xylollösung wurde nach Absaugen des Lösungsmittels ein Harz erhalten, das im absoluten Vakuum nicht zu destillieren war.

264. Karl Lederer: Über *o*- und *p*-Tri-phenetyl-telluroniumsalze.

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

Triaryl-telluroniumsalze habe ich bereits in größerer Zahl dargestellt: sie werden bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid erhalten¹⁾:



Als Nebenprodukte wurden Dikohlenwasserstoffe und Telluride erhalten, denn die Grignard-Lösung wirkt auf die entstandenen Triaryl-telluroniumsalze reduzierend, und diesem Umstande hat man ihre Entstehung zuzuschreiben:



Ich habe diese Arbeit fortgesetzt, veröffentlichte aber jetzt schon die Resultate, weil ich an der Fortsetzung meiner Arbeiten durch meine Einberufung verhindert bin. Bei der Einwirkung von *p*- und *o*-Phenetyl-magnesiumbromid auf Tellurtetrachlorid erhält man die Triphenetyl-telluroniumchloride resp. -bromide, welche zur Reinigung in die schwerlöslichen Jodide verwandelt

¹⁾ B. 44, 2287—2292 [1911]; B. 49, 1385—1389 [1916].