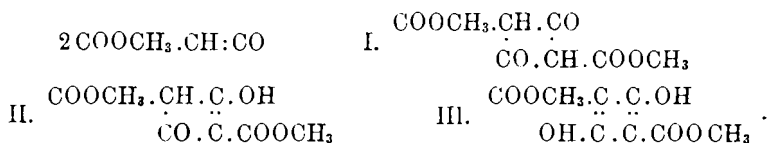


**142. H. Staudinger und H. Becker: Ketene. XXVI:  
Über Keten-monocarbonester<sup>1)</sup>.**

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

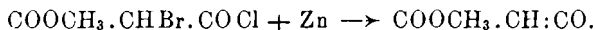
(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

Es war zu erwarten, daß der Keten-monocarbonester nicht isoliert werden kann, denn monosubstituierte Ketene sind äußerst unbeständig. Weiter hat die Carboxäthylgruppe, wie das Beispiel des Äthylketen-carbonesters zeigt<sup>2)</sup>, einen die Polymerisation erhöhenden Einfluß. Wie man durch Polymerisation dieses Ketens den Diäthyl-cyclobutan-dion-dicarbonester erhält<sup>3)</sup>, so sollte man aus dem Keten-monocarbon-ester zu dem Cyclobutandion-dicarbonester (I.) kommen, der sich zu einem Cyclobutenolonderivat (II.) resp. in den Cyclobutadiendiol-di-carbonester (III.) umlagern sollte:



Letzterer Körper hauptsächlich wäre wegen seiner Beziehung zu den aromatischen Verbindungen von großem Interesse gewesen, und es wurden mit Hrn. Dipl.-Ing. Hauck aus Karlsruhe schon einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt und später hier von uns fortgesetzt.

Aus Brom-malonestersäurechlorid und Zink in Äther, nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode für Ketene, konnte weder das monomolekulare Keten, noch ein Polymeres in größeren Mengen gewonnen werden:



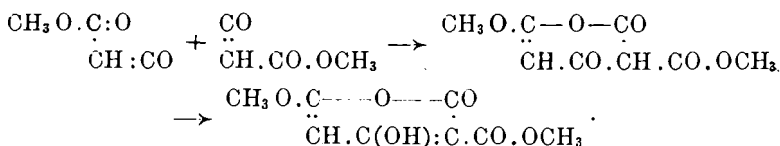
Aus Malonestersäurechlorid und Chinolin, nach dem von Wedekind angewandten Verfahren<sup>4)</sup>, wurden dimolekulare Produkte erhalten, die wir anfangs für Cyclobutenolon-dicarbonester (II.) ansahen, da sie einbasische Säuren sind. Genauer wurde das aus dem Methylester gewonnene Produkt untersucht, das besonders leicht zugänglich ist, und es ergab sich dann, daß diese dimolekularen Ketene Pyronon-Derivate sind. Ihre Bildung ist durch die Annahme zu er-

<sup>1)</sup> Vorige Mitteilung B. 47, 40 [1914]; vergl. Dissert. Becker, Zürich 1915.

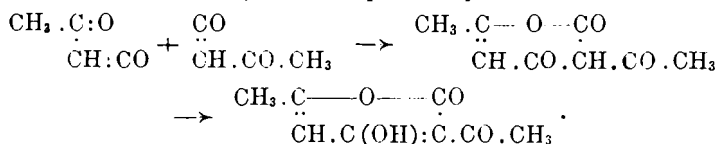
<sup>2)</sup> Staudinger und Bereza, B. 42, 4908 [1909].

<sup>3)</sup> B. 44, 521 [1911]. <sup>4)</sup> A. 323, 246 [1902]; 378, 261 [1916].

klären, daß sich 1 Mol. Ketencarbonester an ein 2. Molekül in 1-4-Stellung anlagert:

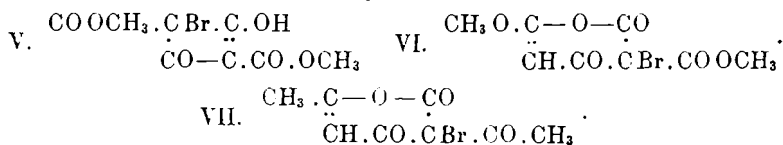


Das Produkt ist ein völliges Analogon der Dehydracetsäure<sup>1)</sup>, ferner der Dehydro-benzoylessigsäure<sup>2)</sup>, deren Bildung ganz analog auf Polymerisation von Acetylketen resp. Benzoylketen beruht:



In manchen Punkten zeigt das neue Pyrononderivat mit der Dehydracetsäure übereinstimmendes Verhalten. Nur ist der Ring infolge des Ersatzes der Methylgruppe durch die Methoxylgruppe unbeständiger, wohl deshalb, weil eine durch Hydroxyl substituierte Äthylenbindung reaktionsfähiger ist als eine durch Alkylreste substituierte<sup>3)</sup>. Der polymere Ketencarbonester wird so zum Unterschied von der Dehydracetsäure durch Ammoniak und Anilin sehr leicht aufgespalten.

Für die Pyrononformel und gegen die erstgenannte Auffassung spricht das Verhalten gegen Brom. Es entsteht ein Monobromderivat (vergl. Formel VI), das neutral ist und nicht weiter mit Brom reagiert. Der Brom-cyclobutenon-dicarbonester (Formel V.) hätte noch saure Eigenschaften haben sollen. Die Dehydracetsäure geht ganz analog in die neutrale Bromdehydracetsäure (Formel VII.) über<sup>4)</sup>:



Gegen Wasser ist das neue Pyrononderivat unbeständiger als die Dehydracetsäure. Es zerfällt sehr leicht in Malonsäure, Essigsäure, Kohlensäure und auffallenderweise Malonester und nicht Malonester-

<sup>1)</sup> Feist, A. 257, 253.

<sup>2)</sup> Baeyer, B. 16, 2129 [1883]; 17, 64 [1884].

<sup>3)</sup> Vergl. den Unterschied zwischen Phenoläther und Toluol; Kurt Hans Meyer und S. Lenhardt, A. 398, 66; vergl. die Reaktionsfähigkeit des Vinyläthers!

<sup>4)</sup> Feist, B. 25, 315 [1892].

säure. Ferner bildete sich wahrscheinlich in geringer Menge Acetessigester. Dehydracetsäure erleidet mit Alkali eine ähnliche Zersetzung in einfache Spaltstücke. Die Reaktionen wurden nicht eingehender untersucht, nachdem sich gezeigt hatte, daß das eingangs erwähnte Ziel der Arbeit nicht zu erreichen war.

Schon im Jahre 1910 machte Hr. Geheimrat Claisen den einen von uns in liebenswürdigster Weise darauf aufmerksam, daß die Bildung der Dehydracetsäure wie oben angegeben zu formulieren sei, daß also als Zwischenprodukt Acetylketen angenommen werden müsse. Auf diese Anregung hin unternommene Versuche zur Darstellung von Acetylketen blieben aber erfolglos. Es wurden Acetessigester-Dämpfe im Vakuum über eine glühende Platinspirale geleitet und die Zersetzungsprodukte rasch auf tiefe Temperatur,  $-180^{\circ}$ , abgekühlt, ohne daß man Acetylketen hätte wahrnehmen können. Es ist auch nicht zu erwarten, daß dieses monosubstituierte Keten beständig ist<sup>1)</sup>.

Aus dem Malonester sollte ganz analog beim Erhitzen obiges Pyrononderivat erhalten werden; doch war das nicht möglich, weil Malonester viel beständiger ist als Acetessigester und weniger leicht Alkohol abspaltet; dann ist das entstehende Pyrononderivat beim Erhitzen viel empfindlicher und zersetzt sich unter Kohlensuboxyd-Bildung, so daß man die Zersetzung des Malonesters auch nicht bei höherer Temperatur durchführen kann.

Die Säurechloride sind allgemein unbeständiger als die Ester, und ihre Zersetzung unter Salzsäure-Abspaltung und Bildung von Ketenen ist schon in einigen Fällen beobachtet worden<sup>2)</sup>. So zerfällt auch das Malonmethylester-säurechlorid ziemlich leicht bei höherem Erhitzen, und dabei wurde das Pyrononderivat erhalten.

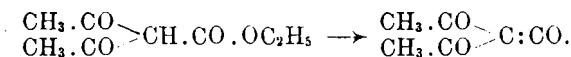
Die leichte Alkohol-Abspaltung beim Acetessigester, ebenso die Salzsäure-Abspaltung beim Malonestersäurechlorid kann auch auf die Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms zurückgeführt werden<sup>3)</sup>. Man sollte danach annehmen, daß der Methan-tricarbonester ein noch beweglicheres Wasserstoffatom besitzt, und er sollte deshalb unter Alkohol-Abspaltung leicht in Keten-dicarbonester übergehen. Weiter war zu

<sup>1)</sup> Über das vermeintliche Acetylketen Wilsmores (Soc. 93, 946) vergl. Staudinger, B. 42, 4912 [1909].

<sup>2)</sup> A. Bistrzycki und A. Landtwing, Das Verhalten einiger höherer Fettsäurechloride beim Erhitzen, B. 42, 4720 [1909]; Staudinger, B. 44 1623 [1911].

<sup>3)</sup> Es soll versucht werden, das Benzoyl-essigsäurechlorid herzustellen; dies sollte besonders leicht Salzsäure abspalten.

erwarten, daß sich aus dem Diacetyllessigester leicht Diacetylketen bildet:



Auffallenderweise sind aber beide Ester recht beständig, sie lassen sich mit Phosphorpentoxyd ohne Alkohol-Abspaltung zusammenbringen und im absoluten Vakuum unverändert aus dem Gemisch abdestillieren. Bei Steigerung der Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein <sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### Malonmethylestersäure-chlorid.

Aus malonmethylestersäurem Kalium (1 Mol.) und Thionylchlorid (1¼ Mol.) in absolutem Äther unter Kühlung mit Kältemischung. Nach Beenden der heftigen Reaktion wird noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, dann wird vom Chlorkalium filtriert; nach Absaugen des Lösungsmittels scheidet sich eine geringe Menge dimolekularen Ketencarbonesters aus. Schmp. 146—147° (Mischprobe). Nach dessen Abfiltrieren wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 85.6 g, entspr. 68 %. Die Ausbeuten wechseln; II. Versuch 51 %. Das Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 57—59° bei 12 mm.

0.4294 g Sbst.: 0.5513 g CO<sub>2</sub>, 0.1451 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 35.16, H 3.69.

Gef. » 35.02, » 3.78.

Das Chlorid zersetzt sich beim Erhitzen unter HCl-Abspaltung, beim nochmaligen Destillieren bleibt ein Rückstand, der aus dem dimolekularen Keten-carbonester besteht. Schmp. 146—147° (Mischprobe). Die wechselnden Ausbeuten an Chlorid lassen sich so erklären.

Das Malonmethylestersäure-anilid aus dem Chlorid mit Anilin nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther, weiße Nadeln vom Schmp. 42—43°.

0.3118 g Sbst.: 0.7126 g CO<sub>2</sub>, 0.1556 g H<sub>2</sub>O. — 0.3671 g Sbst.: 22.7 ccm N (24°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 62.15, H 5.74, N 7.26.

Gef. » 62.33, » 5.73, » 7.03.

#### Brom-malonmethylestersäure-chlorid, CH(Br)(CO.OCH<sub>3</sub>).COCl.

Aus dem Chlorid mit Brom zu Schwefelkohlenstoff. Sdp. 90—91° bei 10 mm. Schmelzpunkt des Brom-malonmethylestersäure-anilids 113—114° aus Methylalkohol.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. Dr. Hirzel.

0.5118 g Sbst.: 0.8253 g  $\text{CO}_2$ , 0.1747 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3960 g Sbst.: 18.0 ccm N (21°, 726 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$ . Ber. C 44.12, H 3.70, N 5.15.

Gef. » 43.98, » 3.82, » 5.05.

#### Brom-malonmethylester-säure-chlorid und Zink.

10 g Brom-malonestersäure-chlorid in 50 ccm absolutem Äther läßt man zu 5 g Zinkspänen in einem Bromierungskolben mit Rückfluß unter ständigem Durchleiten von Kohlensäure langsam zufließen. Es tritt anfangs heftige Reaktion ein, die Lösung färbt sich bald gelblich und trübt sich. Die Heftigkeit läßt nach, weil sich die Zinkspäne mit einem Harz überziehen. Nach 6-stündigem Kochen wird mit Wasser versetzt, dann mit verdünnter Salzsäure mehrmals geschüttelt, um Zinkchlorid zu entfernen.

Durch Ausschütteln mit Sodalösung und Ansäuern wurde eine geringe Menge schmieriger Säure erhalten und zwar aus 60 g ca. 1 g.

Aus Benzol krystallisiert sie in weißen Nadeln vom Schmp. 179—180°; in Sodalösung ist sie unverändert löslich.

0.1011 g Sbst.: 0.1773 g  $\text{CO}_2$ , 0.0362 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ . Ber. C 47.98, H 4.03.

Gef. » 47.83, » 4.00.

Die Konstitution des polymeren Ketencarbonesters konnte wegen der geringen Menge nicht aufgeklärt werden. Beim Kochen mit Anilin liefert er Malonanilid, mit Eisenchlorid gibt er eine braunrote Färbung. Nach der Titration liegt ein trimolekulares Polymerisationsprodukt vor, das eine 2-basische Säure ist; Phloroglucin entsteht nicht beim Verseifen mit Alkali. Möglicherweise ist es ein den Wedekindschen Pyronderivaten analog konstituiertes Produkt<sup>1)</sup>.

#### Malonmethylestersäure-chlorid und Chinolin.

Zu 125 g Malonmethylestersäure-chlorid in 600 ccm absolutem Äther läßt man bei Eiskühlung 118.3 g frisch destilliertes Chinolin (1 Mol.) in 500 ccm absolutem Äther tropfenweise zufließen. Die Lösung trübt sich sofort, und zum Schluß der Reaktion, nach etwa 6 Stdn., erhält man einen dicken, weißen Niederschlag von salzsaurem Chinolin und polymerem Keten.

Man läßt noch 2 Stdn. stehen und gibt Wasser zu, um das salzsaure Chinolin zu lösen. Ungelöst bleibt das polymere Keten.

Es wird abgenutscht und mit noch 100—150 ccm Wasser nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es wurden so 48 g des polymeren Ketens erhalten.

Das wäßrige Filtrat wurde in dem Extraktionsapparat ausgeäthert, und nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 14 g eines dicken, braunen Öles.

<sup>1)</sup> Vergl. Wedekind, A. 378, 261 [1910].

Aus der abgegossenen ätherischen Lösung wurde nach dem Absaugen ein Öl erhalten, das zum Teil krystallisierte. Nach dem Trennen durch Äther werden 7 g polymeren Ketens erhalten, das in Äther schwer löslich ist, und 15 g Öl, das mit ersterem verarbeitet wurde. Ausbeute von polymerem Keten ca. 60 %.

Die öligen Produkte wurden durch Destillation aufgearbeitet, und so wurde neben Zersetzungsprodukten Malonsäure-methylester und etwas Acetessigsäure-methylester erhalten. Die beiden Produkte sind möglicherweise durch den Zerfall des Pyrononderivates entstanden. Der Acetessigsäure-methylester wurde durch Überführen in das Semicarbazon charakterisiert.

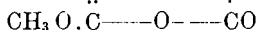
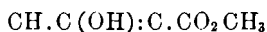
Es wurde auch aus reinem Ester hergestellt. Weiße Krystalle vom Schmp. 151—152° aus Methylalkohol.

0.1787 g Sbst.: 0.2741 g CO<sub>2</sub>, 0.1041 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 41.57, H 6.40.

Gef. » 41.83, » 6.52.

### 3-Methoxy-pyronon-1-carbonsäure-methylester,



Das Rohprodukt des polymeren Ketencarbonesters wird durch Lösen in wenig Soda in der Kälte und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. In Äther ist es wenig löslich. Zur Analyse wird es aus Benzol, dann aus wenig Chloroform umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 148—150°.

I. 0.2011 g Sbst.: 0.3543 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1930 g Sbst.: 0.3379 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O.

I. 15.627 g Nitrobenzol: 0.1175 g Sbst.: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0.257°. — II. 12.219 g Phenol: 0.0950 g Sbst.: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0.279°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 47.98, H 4.03.

Gef. » 48.07, 47.75, » 4.03, 3.94.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Mol.-Gew. Ber. 200.6. Gef. 206.8, 200.6.

Titration: 0.1885 g Sbst. brauchten 9.18 cem 1/10-n. Baryt.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Äquiv.-Gew. Ber. 200.6. Gef. 205.7.

Der Körper ist weniger haltbar als Dehydracetsäure; nach zweijährigem Stehen hat er sich zum Teil unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt. Mit Eisenchlorid gibt der Körper in methylalkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung, Dehydracetsäure eine hellbraune.

Er ist ungesättigt gegen Permanganat und reagiert sofort mit Brom in Chloroformlösung.

Beim Erhitzen verkohlt er, und es bilden sich geringe Mengen Kohlensuboxyd. Beim Erhitzen im absoluten Vakuum konnte keine Entpolymerisation zu Keten-monocarbonester wahrgenommen werden.

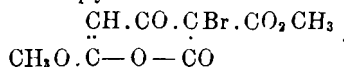
Gegen Sodalösung und Kalilauge ist das Produkt in der Kälte beständig; in der Wärme tritt Spaltung unter Bildung von Malonsäure ein.

Gegen Wasser ist das Produkt in der Hitze sehr empfindlich; bei raschem Arbeiten läßt es sich aus heißem Wasser umkrystallisieren; beim längeren Erwärmen zersetzt es sich unter Kohlensäure-Entwicklung. Erhalten wurde Malonsäure dimethylester, Malonsäure und Essigsäure, ferner Spuren von Acetessigsäure-methylester, der hier aber nicht sicher charakterisiert werden konnte.

In Ammoniak löst sich das Polymere und kann unverändert ausgefällt werden. Beim mehrtägigen Stehen wird es in Malonamid verwandelt. Schmp. 170—171°.

Mit Anilin bildet sich schon beim Stehen in der Kälte Malonanilid neben einer bei ca. 70° schmelzenden Säure von der Zusammensetzung 1 Mol. polymeres Keten und 1 Mol. Anilin. — Das erwartete Malonester-säureanilid wurde nicht gefunden.

3-Methoxy-1-brom-pyronon-1-carbonsäure-methylester,



Brom in Schwefelkohlenstoff reagiert momentan mit dem Pyrononderivat. Beim Stehen scheidet sich obiges Produkt ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in weißen Nadeln erhalten wurde. Der Körper zersetzt sich bei 180—185°.

I. 0.2006 g Sbst.: 0.2508 g CO<sub>2</sub>, 0.0424 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1991 g Sbst.: 0.2525 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O. — 0.1954 g Sbst.: 0.1323 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Br. Ber. C 34.41, H 2.53, Br 28.65.  
Gef. » 34.10, 34.59, » 2.37, 2.48, » 28.81.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierungsmethode von Beckmann:

I. 0.2552 g Sbst. in 12.817 g Phenol: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0.518°. — II. 0.6623 g Sbst. in 12.817 g Phenol: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0.852°.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Br. Mol.-Gew. Ber. 277.976. Gef. 276.75, 268.41.

Die Chloroformlösung des Körpers entfärbt kein Brom, auch nicht bei schwachem Erwärmen. In Soda und Natronlauge ist der Körper nicht löslich, auch nicht beim Erwärmen, hat also keine sauren Eigenschaften; bei längerem Kochen wird er zersetzt.

In Methylalkohol löst sich der Körper nach kurzem Kochen auf; es entsteht ein nicht näher untersuchtes Öl, das starke Eisenchloridreaktion zeigt. Darauf ist wohl zurückzuführen, daß die alkoholische wie die Essigesterlösung mit Eisenchlorid rotbraun gefärbt wird; obige Verbindung sollte keine Eisenchloridreaktion geben. Die Bromdehydro-

cetsäure gibt übrigens mit Eisenchlorid in warmer methylalkoholischer Lösung ebenfalls eine braunrote Färbung.

Malonäthylestersäure-chlorid<sup>1)</sup>.

Das Chlorid wurde wie das Methylestersäure-chlorid dargestellt und in einer ca. 45-proz. Ausbeute erhalten. Auch hier tritt beim Destillieren des Chlorids im Vakuum Zersetzung unter Salzsäure-Abspaltung ein. Sdp. 63—64° bei 10 mm Druck.

Malonäthylestersäure-*p*-toluidid<sup>2)</sup>.

Aus dem Chlorid mit *p*-Toluidin. Weiße Krystalle vom Schmp. 83° aus verdünntem Alkohol.

0.4151 g Sbst. gaben bei 19.5° und 743 mm 24.5 ccm Stickgas.

$C_{12}H_{15}O_3N$ . Ber. N 6.35. Gef. N 6.51.

Brom-malonäthylestersäure-chlorid.

Aus obigem Chlorid und Brom in Schwefelkohlenstoff. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 88—90° bei 10 mm. Ausbeute ca. 85 %.

Beim Versuch, aus dem Chlorid mit Zink in ätherischer Lösung den Ketencarbonester herzustellen, wurden nur geringe Mengen eines Öles und nur Spuren Krystalle erhalten. Weder das Keten noch ein Polymeres waren zu isolieren.

Brom-malonäthylestersäure-anilid.

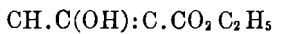
Aus dem Chlorid und Anilin; weiße Nadeln vom Schmp. 94° aus Alkohol.

I. 0.1962 g Sbst. gaben bei 20° und 744 mm Druck 9.00 ccm Stickgas.  
— II. 0.1943 g Sbst.: 0.1287 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_3BrN$ . Ber. N 4.91, Br 27.95.

Gef. » 5.11, » 28.19.

3-Äthoxy-pyrnon-1-carbonsäure-äthylester,



Der polymere Ketencarbonsäure-äthylester, obiges Produkt, wurde wie das Methylderivat hergestellt, nur gewinnt man ihn in viel geringerer Ausbeute, ferner muß vorsichtiger aufgearbeitet werden, weil der Körper gegen Wasser empfindlicher ist. — Es wurde, nachdem das

<sup>1)</sup> Frühere Darstellung van 't Hoff, B. 7, 1572 [1874].

<sup>2)</sup> Es wurde das Toluidid zum Nachweis von event. Ketencarbonester dargestellt, weil das Anilid schwer krystallisiert.



Malonäthylestersäure-chlorid mit Chinolin in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht war, nicht mit Wasser versetzt, sondern der Äther vom salzsauren Chinolin abfiltriert. Nach dem Absaugen erlält man ein Öl, aus dem das Pyrononderivat beim Stehen auskrystallisiert. — Das abgepreßte Öl besteht zum Teil aus Malonester.

Das Pyrononderivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 85—86°. Ausbeute 4 g reines Produkt aus 17 g Chlorid.

I. 0.1784 g Sbst.: 0.3451 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1754 g Sbst.: 0.3358 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.61, H 5.30.  
Gef. » 52.75, 52.21. » 5.23, 5.09.

Titration.

0.2032 g Sbst. verbrauchen 8.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Baryt.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Äquiv.-Gew. Ber. 228. Gef. 221.

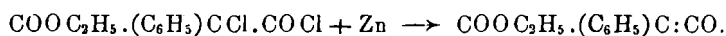
Das Verhalten ist, soweit es untersucht wurde, das gleiche wie das des Methylderivates. Mit Eisenchlorid rotbraune Färbung, mit Anilin bildet sich Malonanilid, beim Erhitzen Spuren von Kohlen-suboxyd.

#### 148. H. Staudinger und H. Hirzel: Ketene. XXVII.: Keten-dicarbonester und Phenyl-keten-carbonester<sup>1)</sup>.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

Bei den auffallenden Eigenschaften, die der Äthylketen-carbonester zeigt<sup>2)</sup> — er ist wider Erwarten farblos und polymerisiert sich sehr leicht —, war es von Interesse, weitere Vertreter dieser Körperklasse herzustellen; deshalb hatte Hr. Dipl.-Ing. Hauck aus Karlsruhe Versuche zur Darstellung von Benzylketen-carbonester unternommen, doch hatte er keinen Erfolg, da das Benzyl-brom-malonestersäure-chlorid nicht zu erhalten war. Hr. Apotheker L. Schütz aus Karlsruhe versuchte weiter, den Phenylketen-carbonester aus dem Phenyl-chlor-malonestersäure-chlorid herzustellen, doch trat dieses Chlorid mit Zink auffallend schwer in Reaktion:



<sup>1)</sup> Vorige Mitteilung, siehe vorstehende Abhandlung. Vergl. Hirzel, Dissert., Zürich 1916.

<sup>2)</sup> B. 42, 4908 [1909].