

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 CO₂, 0.0834 g H₂O. — II. 0.1754 g Sbst.: 0.3358 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₆. 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.

C₁₀H₁₂O₆. Äquiv.-Gew. Ber. 228. Gef. 221.

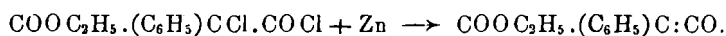
Das Verhalten ist, soweit es untersucht wurde, das gleiche wie das des Methylderivates. Mit Eisenchlorid rotbraune Färbung, mit Anilin bildet sich Malonanilid, beim Erhitzen Spuren von Kohlen-suboxyd.

148. H. Staudinger und H. Hirzel: Ketene. XXVII.: Keten-dicarbonester und Phenyl-keten-carbonester¹⁾.

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

(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

Bei den auffallenden Eigenschaften, die der Äthylketen-carbonester zeigt²⁾ — 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:



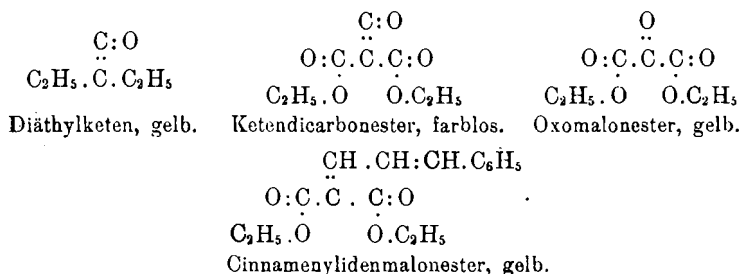
¹⁾ Vorige Mitteilung, siehe vorstehende Abhandlung. Vergl. Hirzel, Dissert., Zürich 1916.

²⁾ B. 42, 4908 [1909].

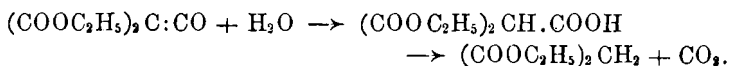
Zu dem Phenylketen-carbonester sind wir dann sehr einfach nach der Schröterschen Methode gelangt, nachdem wir eine neue Reaktion zur Herstellung des Benzoyl-diazoessigesters gefunden hatten¹⁾.

Interessant war uns vor allem das Verhalten des Ketendicarbonesters schon wegen seiner Beziehung zum Diazomalonester. Eine große Reihe von Versuchen, ihn aus Methantricarbonester oder Derivaten desselben herzustellen, waren erfolglos. Auch dieses Keten konnte dann leicht nach der Schröterschen Methode gewonnen werden²⁾.

Die Ketencarbonester haben in mancher Hinsicht überraschende Eigenschaften: Der Äthylketen-carbonester ist farblos, während das Diäthylketen gelb ist. Der Phenylketen-carbonester ist schwach gelb, viel heller als das orangefarbige Diphenylketen. Der Ketendicarbonester ist wieder farblos. Die COOR-Gruppe hat also einen stark farberhöhenden Einfluß auf die Ketengruppe. Das ist überraschend, denn auf die Carbonylgruppe wirkt sie stark farbvertiefend; der Oxomalonester ist gelb. Ganz besonders fällt auf, daß der Ketendicarbonester mit dem System gekreuzter Doppelbindungen farblos ist, das Diäthylketen ohne dieses System dagegen farbig. Daß gerade die Kumulierung der Doppelbindung in der Ketengruppe hier ungünstig wirkt, zeigt weiter das Beispiel des gelben Cinnamenylden-malonesters, der konjugierte Doppelbindungen besitzt. Eine Erklärung für die auffallende Tatsache läßt sich vorläufig nicht geben.



Die Ketencarbonester zeigen mit Wasser, Alkohol, primären Basen die normalen Ketenreaktionen. Ganz besonders reaktionsfähig ist der Ketendicarbonester gegen Wasser und geht in Methantricarbon-diäthylestersäure über, die schon bei tiefer Temperatur leicht in Malonester und Kohlensäure zerfällt:

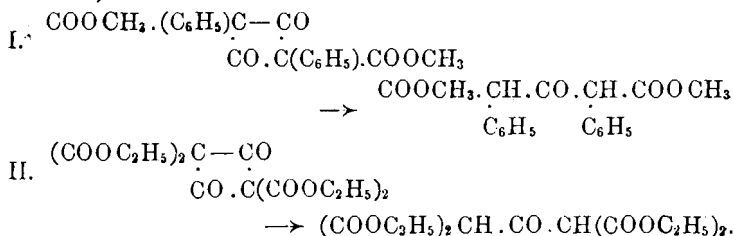


¹⁾ Vergl. B. 49, 1978 [1916].

²⁾ Der Ketendicarbonester ist schon kurz in der Dissertation von Hrn. Dr. Becker beschrieben. Zürich 1914.

Die drei bisher bekannten Ketencarbonester sind nicht autoxydabel, sondern gegen Sauerstoff auch bei höherer Temperatur recht beständig. Der Phenylketen-carbonester unterscheidet sich dadurch auffallend von dem gegen Sauerstoff äußerst empfindlichen Diphenylketen. Man könnte annehmen, daß diese geringere Reaktionsfähigkeit gegen Sauerstoff einem relativ gesättigten Zustande der Ketengruppe entspricht, der auch in der geringen Farbe dieser Verbindungen zum Ausdruck kommt. Das ist aber nicht der Fall; denn im allgemeinen sind die Ketencarbonester recht reaktionsfähig. Der Ketendicarbonester setzt sich äußerst leicht mit Wasser um, viel leichter als das ziemlich reaktionsträge Diäthylketen. Nach Messungen¹⁾ addiert Äthylketencarbonester Benzylalkohol viel rascher als das Diäthylketen. Weiter verbinden sich die Ketencarbonester zum Teil sehr leicht mit Schiffischen Basen, worüber die nächste Mitteilung handelt. Endlich haben sie alle mehr oder weniger die Tendenz, sich zu polymerisieren.

Bei der Polymerisation gehen die Ketencarbonester wie die andern Ketene, in Cyclobutandion-Derivate über. Aus dem Phenylketen-carbonester und Ketendicarbonester wurden folgende neue Produkte (I. und II.) erhalten:



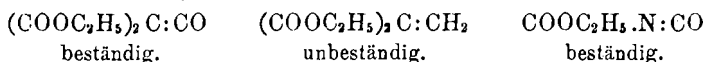
Ihre Konstitution ist dadurch erwiesen, daß durch Wasser Aufspaltung zum Diphenyl-acetondicarbonester resp. zu dem Acetontetradicarbonester eintritt. In gleicher Weise wurde früher aus dem Diäthylcyclobutandion-dicarbonester Diäthyl-acetondicarbonester gewonnen²⁾.

Die Tendenz zur Polymerisation ist sehr verschieden. Um genaue Werte zu erhalten, wurde die Polymerisation der verschiedenen Ketencarbonester bei 30° durch Molekulargewichtsbestimmungen genauer verfolgt. Danach polymerisiert sich der Äthylketen-carbonester in ca. einer halben Stunde, der Phenylketen-carbonester in ca. 1 Tag vollständig. Da das Diäthylketen sich erst nach Wochen, Diphenylketen erst nach Jahren unter den gleichen Bedingungen polymerisiert, so könnte man daraus schließen, daß die COOR-Gruppe einen die Polymerisation stark erhöhenden Einfluß hat.

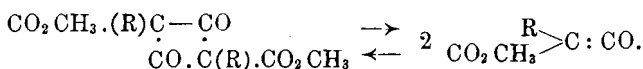
¹⁾ Über die Ausführung der Messungen vergl. H. Staudinger, A. 356, 51; ferner: Die Ketene, S. 98, Verlag Ferd. Enke.

²⁾ B. 44, 521 [1911].

Man sollte nun erwarten, daß der Ketendicarbonester äußerst unbeständig sei und momentan polymerisiere. Das ist aber nicht der Fall. Die Polymerisation verläuft sehr langsam und ist bei 30° nach mehreren Monaten noch nicht beendet. Das Verhalten ist noch überraschender, wenn man den Ketendicarbonester mit dem Methylen-malonester vergleicht, der äußerst leicht polymerisiert¹⁾. Dagegen zeigt das Carboxyäthylisocyanat im Vergleich zum unbeständigen Äthylisocyanat eine auffallende Beständigkeit auch bei höherer Temperatur, wie von Diels und Jakoby hervorgehoben wird²⁾:



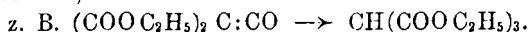
Die polymeren Ketencarbonester, die Cyclobutandion-Derivate lassen sich bei höherer Temperatur wieder entpolymerisieren. Die Vier-ring-Spaltung³⁾ tritt hier besonders leicht ein, leichter als bei den polymeren Ketoketenen:



Ein Zusammenhang zwischen Tendenz der Ketene zur Polymerisation und der Beständigkeit der Polymerisationsprodukte besteht auffallenderweise nicht, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Keten	Geschwindigkeit der Polymerisat.	Entpolymerisation findet statt
Dimethylketen . . .	sehr groß	über ca. 400°.
Phenylmethylketen . .	gering	z. T. beim Dest. über ca. 300°.
Diphenylketen . . .	sehr gering	beim Dest. über 300°.
Äthylketen-carbonester .	sehr groß	bei ca. 180—200°.
Phenylketen-carbonester	groß	{ beim Dest. im abs. Vakuum bei ca. 130—150°.
Ketendicarbonester . .	sehr gering	{ beim Dest. im abs. Vakuum bei ca. 140—150°.

Erhitzt man die Ketencarbonester längere Zeit auf höhere Temperatur, so hoch, daß sie wieder in monomolekularer Form vorliegen, so verändern sie sich in eigentümlicher Weise, sie werden in Malonesterderivate übergeführt, eine Reaktion, die durch Formulierung nicht wiederzugeben ist,

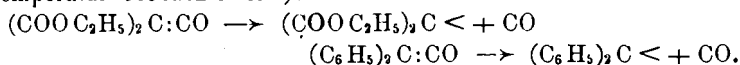


¹⁾ Haworth und Perkin, Soc. 73, 333 [1898].

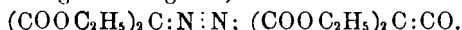
²⁾ Vergl. O. Diels, B. 39, 686 [1906]; 41, 2392 [1908]. Das Carboxyäthylisocyanat ist auch gegen Wasser sehr empfindlich, so daß die Ketengruppe in gleicher Weise wie die Isocyanatgruppe durch die COOR-Gruppe beeinflusst wird.

³⁾ Über Bildung und Spaltung von Vierringen, B. 44, 521 [1911].

Dieser Übergang findet beim Ketendicarbonester besonders leicht statt. Dagegen tritt keine Zersetzung unter Kohlenoxyd-Abspaltung ein, wie sie beim Diphenylketen und beim Dimethylketen bei höherer Temperatur beobachtet ist¹⁾:



Die Untersuchung der neuen Ketencarbonester hatte für uns weiter das Interesse, die Eigenschaften dieser Verbindungen mit denen entsprechender Diazokörper vergleichen zu können: Wie der Ketencarbonester unerwartete Eigenschaften zeigt, z. B. in Bezug auf Farbe, ebenso sind die Eigenschaften der Diazogruppe im Diazomalonester stark verändert. Man könnte daraus schließen, daß beide Verbindungen analog konstituiert sind, und daß die Thiele-Angelische Formel für die Diazoverbindungen richtig ist²⁾:



Doch wurde in einer anderen Arbeit der Versuch gemacht, die Eigenschaften der Diazoverbindungen im Sinne der Curtiusschen Formel zu erklären³⁾.

Das wichtigste Ergebnis der Arbeit besteht darin, daß hier an einigen Beispielen gezeigt wird, wie wenig man über die Reaktionsfähigkeit eines organischen Körpers, d. h. über die Geschwindigkeit, mit der Umsetzungen einer charakteristischen Gruppe vor sich gehen, voraussagen kann. Es ist außerordentlich gewagt, zu behaupten, daß eine Gruppe einen die Reaktionsfähigkeit vergrößernden oder verringernden Einfluß hat. Der Grund ist wohl allgemein darin zu suchen, daß bei Umsetzungen organischer Körper die treibende Kraft, die Affinität, für den Reaktionsverlauf einen relativ geringen Einfluß hat, daß dagegen Reaktionshinderungen von ausschlaggebendem Einfluß sind; wie letztere durch Substituenten verändert werden, darüber läßt sich nichts sagen.

Der eine von uns hat vor einiger Zeit die Hypothese aufgestellt⁴⁾, daß bei Umsetzungen ungesättigter organischer Verbindungen aus der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Größe des ungesättigten Zustandes geschlossen werden könne, den man durch einen verschiedenen Wert der Partialvalenzen zum Ausdruck bringen könne. Es ergeben sich in einigen Fällen nämlich Zusammenhänge zwischen Farbe und Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Hypothese dürfte auf Grund vorstehender Resultate nur auf sehr beschränkte Gebiete Anwendung finden können.

¹⁾ H. Staudinger und R. Endle, B. 46, 1437 [1913].

²⁾ Thiele, B. 44, 2522, 3336 [1911].

³⁾ Staudinger, B. 49, 1884 [1916].

⁴⁾ Staudinger, Die Ketene. Verlag Ferd. Enke; S. 97.

Doppelbindung der Ketene, Ketone, Athylene.

C : C : O	Polym.- Geschw.	Farbe	C : O	Farbe	Polym.- Geschw.	C : Cl ₂	Farbe	Polym.- Geschw.
H ₂ :C:C:O	sehr groß	farb- los	Il ₂ :C:O	farb- los	sehr groß	H ₂ :C:CH ₂	farb- los	äußerst gering
(CH ₃) ₂ C:C:O	sehr groß	hell- gelb	(CH ₃) ₂ C:O	farb- los	nicht	(CH ₃) ₂ C:CH ₂	farb- los	sehr gering?
(C ₆ H ₅) ₂ C:C:O	sehr gering	orange	(C ₆ H ₅) ₂ C:O	farb- los	nicht	(C ₆ H ₅) ₂ C:CH ₂ ⁵⁾	farb- los	sehr gering
COOC ₂ H ₅ .CH:C:O ¹⁾	äußerst groß	?	COOC ₂ H ₅ .CH:O ²⁾	farb- los	groß	COOC ₂ H ₅ .CH:CH ₂ ⁶⁾	farb- los	groß
COOC ₂ H ₅ .C(C ₂ H ₅):C:O	sehr groß	farb- los	COOC ₂ H ₅ .C(CH ₃):O	farb- los	? (Kon- densat.)	COOC ₂ H ₅ .C(CH ₃):CH ₂ ⁷⁾	farb- los	groß?
COOCH ₃ .C(C ₆ H ₅):C:O	groß	hell- gelb	COOC ₂ H ₅ .C(C ₆ H ₅):O ³⁾	farb- los	nicht ?	COOC ₂ H ₅ .C(C ₆ H ₅):CH ₂ ⁸⁾	farb- los	sehr mäßig?
(COOC ₂ H ₅) ₂ C:C:O	mäßig los	farb- los	(COOC ₂ H ₅) ₂ C:O ⁴⁾	hell- gelb	nicht ?	(COOC ₂ H ₅) ₂ C:CH ₂ ⁹⁾	farb- los	sehr groß

¹⁾ Nicht beständig (siehe vorige Abhandlung).

²⁾ Vergl. Traube, B. 40, 4942 [1907].

³⁾ Nach Bouveault, C. 1896, II, 27 ist der Ester farblos; vergl. ferner Claisen, B. 12, 629 [1879]; über die Polymerisation finden sich keine Angaben; der Ester ist danach recht beständig.

⁴⁾ Über die Polymerisation finden sich keine Angaben. Ein längere Zeit aufbewahrtes Präparat ist unverändert. Über eine event. Polymerisation vergl. C. 1908, I, 350.

⁵⁾ Über die Polymerisation des asymm. Diphenyläthylens vergl. Hildebrandt, Dissert., Straßburg 1909.

⁶⁾ Vergl. Weger, A. 221, 79; Caspary und Tollens, A. 167, 247; Kahlbaum, B. 13, 2348, [1880].

⁷⁾ Die Säure polymerisiert leicht. Der Ester ist danach wohl auch unbeständig.

⁸⁾ Die Säure polymerisiert nur langsam, über den Ester finden sich keine Angaben; er dürfte, nach dem Verhalten der Säure zu schließen, ziemlich beständig sein.

⁹⁾ Zelinsky, B. 22, 3295 [1889]; Haworth und Perkin, Soc. 75, 333 [1898].

Zum Schluß sind noch in vorstehender Tabelle einige Ketene, Carbonylverbindungen und Äthylenderivate zusammen aufgeführt. Diese Tabelle zeigt, daß man auch bei anderen Gruppen schwer Gesetzmäßigkeiten aufstellen kann. Die Untersuchungen über die Polymerisation von Äthylenderivaten sind nicht abgeschlossen.

Äthyl-keten-carbonester¹⁾.

Verhalten bei hoher Temperatur. Durch längeres Erhitzen (4 Stunden auf 200°) zersetzt sich der Äthylketen-carbonsäureester zu Äthylmalonester und harzigen Substanzen.

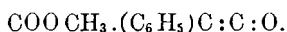
Polymerisation. Der Äthylketen-carbonester polymerisiert sich äußerst rasch, so daß der Verlauf der Polymerisation nicht genau durch Messungen verfolgt werden kann; bereits die Molekulargewichtsbestimmungen, die sofort nach der Darstellung vorgenommen wurden, lassen die außergewöhnliche Geschwindigkeit der Polymerisation erkennen, und nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln erhält man Zahlen, die dem monomolekularen Produkt genau entsprechen¹⁾.

Polymerisation bei 30°.

Mol.-Gew. ber.: monomolekular: 142; dimolekular: 284.

Sofort nach der Darstellung	Benzol in g	Substanz in g	T ₁ —T ₂	M. gef.
	12.35	0.1394	0.336°	168
nach 40'	12.88	0.1163	0.165°	273

Phenyl-keten-carbonsäure-methylester²⁾,



Phenylketen-carbonester, Sdp. 81—82° bei 0.25 mm, stellt ein schwach aromatisch riechendes, hellgelbes Öl dar, das bei öfterem Destillieren die Farbe nicht verliert, leicht beweglich und im Vergleich mit dem Ketendicarbonsäureester nicht besonders feuchtigkeitsempfindlich ist.

Reaktion mit Wasser. Schüttelt man eine ätherische Lösung des Phenylketencarbonesters mit Wasser, so bildet sich unter Erwärmung Phenylmalonmethylestersäure vom Schmp. 95°; farblose Kry-

¹⁾ Staudinger und Bereza, B. 42, 4908 [1909].

²⁾ Darstellung vergl. B. 49, 2526 [1916].

stalle aus Methylalkohol. Beim höheren Erhitzen zerfällt die Säure in Phenylessigester und Kohlensäure.

0.0951 g Subst. verbrauchten 4.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n BaOH.

$C_{10}H_{10}O_4$. Äquival.-Gew. Ber. 194. Gef. 191.

Reaktion mit *p*-Toluidin und Anilin. Die ätherische Lösung des Ketens reagiert sehr lebhaft mit Toluidin und Anilin unter Bildung des *p*-Toluidids bzw. Anilids der Phenyl-malonmethylester-säure.

p-Toluidid, Schmp. 148—149°, aus Methylalkohol.

0.1431 g Subst.: 0.3785 g CO_2 , 0.0808 g H_2O .

$C_{17}H_{17}O_3N$. Ber. C 72.10, H 6.00.

Gef. » 72.19, » 6.31.

Das Phenyl-malonestersäure-anilid besitzt den Schmp. 109°.

Verhalten beim Erhitzen auf hohe Temperatur. Erhitzt man den Phenylketen-carbonester 4 Stdn. auf 200° im Bombenrohr, so findet unter teilweiser Verharzung Zersetzung statt, und es bildet sich Phenylmalonester.

Verhalten gegen Sauerstoff. Der Phenylketencarbonester ist nicht autoxydabel.

1 g frisch destilliertes Keten wurde in einem kleinen Destillierkolben 3 Stdn. mit trockenem Sauerstoff behandelt; das Keten veränderte sich dabei nicht; es ist keine Kohlensäure-Abspaltung bemerkbar. Das Durchleiten von Sauerstoff wurde hierauf noch 3 Stdn. bei einer Temperatur von 120° fortgesetzt, wobei sich in einer Barytvorlage nur ganz wenig abgespaltene Kohlensäure zeigte. Man könnte annehmen, daß das Keten nun in polymerer Form vorliege und deshalb mit Sauerstoff nicht in Reaktion trete. Bei einer Temperatur von 120° beginnt jedoch schon eine Entpolymerisierung, wie man an der Umsetzung des polymeren Ketens mit *p*-Toluidin wahrnehmen kann, so daß also bei 120° monomolekulares Keten vorhanden sein muß. Schließlich lieferte eine Destillation im absoluten Vakuum unverändertes monomolekulares Keten zurück.

Polymerisation. Bei mehrtägigem Stehen wird der Phenylketencarbonester sirupös und geht schließlich unter Verschwinden der gelben Farbe in ein dimolekulares Produkt über. Die Polymerisation wurde bei 30° längere Zeit fortgesetzt, wobei das Molekulargewicht nicht größer wurde; es entstand also kein höher molekulares Polymerisationsprodukt. Mol.-Gew. berechnet: monomolekular 176, dimolekular 352.

Zeit	Benzol	Substanz	T ₁ —T ₂	M. gef.	Mittel
	g	g	°		
1½ Stdn. nach Darst. . .	12.17	0.1530	0.310	202	199
	12.00	0.1471	0.313	196	—
6 » » » . .	12.58	0.1288	0.201	255	251
	12.65	0.1646	0.263	247	—
10 »	12.18	0.2120	0.340	256	256
21 »	12.50	0.1602	0.216	297	303.5
	12.21	0.1442	0.188	310	—
45 »	12.48	0.1545	0.171	362	358
	12.20	0.1278	0.148	354	—
4 Tagen	12.56	0.1804	0.203	354	354
20 »	11.43	0.1373	0.172	349	349

Dimethylester der Diphenyl-diketo-cyclobutan-dicarbon-
säure, $\text{COOCH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CO}$
 $\text{OC}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$

Dieses Produkt entsteht bei ein- bis zweitägigem Erhitzen des Phenylketen-carbonesters auf 30°. Es stellt eine beinahe farblose, zähe Masse dar, die trotz vielfacher Versuche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Beim Erhitzen wird das Cyclobutanderivat vollständig zum Keten entpolymerisiert, und der monomolekulare Phenylketencarbonster destilliert über, und zwar muß die Entpolymerisierung — aus den Destillationsversuchen im absoluten Vakuum zu schließen — bei 150° schon sehr weitgehend sein. Beim Erwärmen mit *p*-Toluidin auf dem Wasserbade wird das Cyclobutanderivat glatt in das *p*-Toluidid der Phenylmalonestersäure übergeführt, was auf eine Entpolymerisation hinweist. Analog reagiert der Diäthyl-diketo-cyclobutan-dicarbon-ester¹⁾.

Diphenyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester,
 $\text{COOCH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$.

3 g Diphenyl-diketo-cyclobutan-dicarbonsäure-dimethylester wurden, in wenig Äther gelöst, so lange mit 30 ccm Wasser geschüttelt, bis die CO₂-Abspaltung beendet war, was nach 3 Tagen eintrat.

Nach Abtrennen des Äthers wurde die wäßrige Lösung, aus der sich einige farblose Krystalle abgeschieden hatten, mehrmals mit Äther extrahiert; nach Verdunsten des Äthers schied sich der Ester in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen ab, die dunkelviolette Eisen-chloridreaktion gaben und, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 90—91° besaßen. Ausbeute quantitativ.

¹⁾ vergl. B. 42, 4910 [1909].

0.2119 g Subst.: 0.5427 g CO₂, 0.1051 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₅. Ber. C 69.92, H 5.52.

Gef. » 69.85, » 5.55.

Keten-dicarbonensäure-diäthylester ¹⁾, (COOC₂H₅)₂C:C:O.

Der Ketendicarbonester stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die bei 10 mm Druck zwischen 115° und 116° und bei 0.3 mm Druck zwischen 85—87° siedet. Der Geruch erinnert an Malonester, was auf den durch Feuchtigkeit leicht eintretenden Zerfall des Ketens zu Malonester zurückzuführen ist.

Das Keten erstarrt bei tiefer Temperatur zu farblosen, filzigen Nadeln, die zwischen 0° und 1° schmelzen; in indifferenten Lösungsmitteln, auch in Petroläther, ist der Ketendicarbonsäureester leicht löslich.

Verhalten gegen Wasser: Das Keten nimmt an der Luft begierig Wasser auf und geht in die feste Methantricarbondiäthylestersäure über, die bei —20° einige Zeit haltbar ist, bei Zimmertemperatur sich sehr rasch in Malonester zersetzt. Gießt man einige Tropfen Keten auf ein Uhrglas, so scheiden sich in einigen Sekunden lange Nadeln der Säure aus der Flüssigkeit aus; die Nadeln verschwinden nach ein paar Augenblicken, indem sie zusammenfallen und sich in der Flüssigkeit auflösen. Es entwickeln sich dabei Bläschen von Kohlensäure. Das schöne Schauspiel kann man besonders gut unter dem Mikroskop verfolgen.

Es sei darauf hingewiesen, daß der Ketendicarbonester eventuell als völlig neutrales Wasser-Bindemittel Verwendung finden kann.

Mit Alkohol bildet sich Methantricarbonester. Mit Anilin setzt sich das Keten sehr heftig um, es entsteht das schon bekannte Methantricarbonsäure-diäthylesteranilid ²⁾.

Verhalten gegen Sauerstoff. In einem kleinen Destillierkolben wurden 2 g Ketendicarbonester unter Vorschalten eines mit Barytwasser gefüllten U-Rohres während 40 Stdn. mit trockenem Sauerstoff behandelt, wobei keine Kohlensäure abgespalten wurde und das Keten sich nicht veränderte, was durch die Reaktionen mit Feuchtigkeit und Anilin nachgewiesen wurde.

Das Durchleiten von Sauerstoff wurde während 72 Stdn. bei 100° fortgesetzt; nach dieser Zeit reagiert das dickflüssig gewordene Produkt nicht mehr mit Feuchtigkeit.

Das gelbe Öl wurde im absoluten Vakuum destilliert, wobei der geringe, bis 85° übergehende Vorlauf noch ganz schwache Ketenreaktion zeigte. Unter Verharzung destillierte zwischen 100° und 120°

¹⁾ Darstellung siehe B. 49, 2527 [1916]. ²⁾ Michael, J. pr. [2] 35, 451.

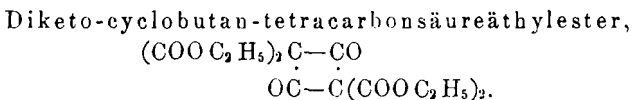
ein gelbliches Öl, das zur Hauptsache aus Methantricarbonester bestand, der durch Überführen in das Anilid, Schmp. 232—234°, identifiziert wurde.

Verhalten beim Erhitzen auf hohe Temperatur. Erhitzt man das Keten im Bombenrohr 4 Stdn. lang auf 180°, so zersetzt es sich unter starker Verschmierung zu Methantricarbonsäure-triäthylester, der im absoluten Vakuum abdestilliert und durch Verwandeln in das Anilid identifiziert wurde; besonders charakteristisch bei dieser Zersetzung sind unter den harzigen Produkten solche von starker Fluorescenz, die aber nicht untersucht wurden.

Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen durch Bestimmen des Molekulargewichts verfolgt. Mol.-Gew. berechnet: monomolekular: 186; dimolekular: 372.

Temp.	Zeit	Benzol g	Substanz g	T ₁ —T ₂ °	M. gef.
100°	12 Stdn.	13.0	0.1422	0.268	204
	16 »	12.55	0.1360	0.216	251
	4 Tage	12.50	0.1477	0.170	348
	6 »	13.11	0.1759	0.196	349
	9 »	12.35	0.1391	0.168	333
	12 »	12.27	0.1815	0.215	344
	37 »	12.40	0.1909	0.212	364
		12.83	0.1378	0.144	373

Temp.	Zeit	Benzol g	Substanz g	T ₁ —T ₂ °	M. gef.	Mittel
30°	$\frac{3}{4}$ Stdn. nach Darst. .	12.59	0.1264	0.241	208	206
		12.73	0.1049	0.208	204	
	3 Tage	12.63	0.1644	0.268	243	244
		12.27	0.1409	0.234	245	
	6 »	12.43	0.2046	0.326	252	252
		12.56	0.1741	0.275	252	
	18 »	12.84	0.1041	0.150	270	275
		12.60	0.1335	0.189	280	
	45 »	12.42	0.1509	0.209	291	289
		12.24	0.1536	0.218	288	
	108 »	12.13	0.1500	0.211	293	296
		11.96	0.1581	0.221	299	



Dieses Produkt wird durch längeres Erhitzen von Ketendicarbonsäureester auf 100° erhalten; es stellt ein dickes, gelbes Öl dar, dessen Zusammensetzung aus dem Molekulargewicht hervorgeht. Versucht man, dasselbe im absoluten Vakuum zu destillieren, so findet bei ca.

150° Ölbad-Temperatur glatte Entpolymerisierung statt zum Ketendicarbonsäureester, der mit Anilin und mit Wasser identifiziert wurde; neben einem geringen Rückstand wurden Spuren von Malonester isoliert, die sich aus Keten und Feuchtigkeit gebildet haben.

Aceton-tetracarbonester, $(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$.

2.5 g polymerer Ketendicarbonsäureester wurden 4 Tage in ätherischer Lösung mit Wasser geschüttelt; erst nach dieser Zeit machte sich beim Öffnen der Flasche kein Druck mehr bemerkbar. Die Lösung wurde mehrmals mit Äther extrahiert und nach Absaugen des Äthers der Rückstand (1.5 g) zweimal im absoluten Vakuum destilliert, wobei es aber nicht gelang, eine scharf siedende Fraktion zu isolieren. Die bei der zweiten Destillation zwischen 95° und 102° bei 0.3 mm übergehende Hauptmenge wurde zur Analyse gebracht. Daneben konnte auch ca. 0.3 g Malonester isoliert werden.

Der Aceton-tetracarbonensäureester färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

0.1757 g Subst.: 0.3322 g CO_2 , 0.1082 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$. Ber. C 51.99, H 6.41.

Gef. » 51.58, » 6.89.

Nach der Titration mit Barytwasser ist er eine einbasische Säure; die Titration ist aber nicht scharf. In Soda löst er sich zum Unterschied von Aceton-tricarbonester nicht auf¹⁾, ist also eine schwache Säure.

144. H. Staudinger: Ketene. XXVIII.: Keten-carbonester und Schiffsche Basen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich]²⁾.

(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

Aus den farbigen Ketoketonen und Schiffschen Basen, z. B. Benzyliden-anilin, werden β -Lactame³⁾ erhalten. In einigen Fällen bilden sich auch Diketopiperidin-Derivate, z. B. aus Dimethylketen und Benzal-benzylamin⁴⁾. Beim farblosen Keten und dem Kohlensuboxyd finden diese und ähnliche Reaktionen nicht statt. In den farblosen Ketenen scheinen danach die Ketengruppen weniger additionsfähig

¹⁾ Willstätter, B. 32, 1277 [1899].

²⁾ Ein Teil der Arbeit wurde von Hrn. Dipl.-Ing. Modrzejewski im Jahre 1911 in Karlsruhe ausgeführt. (Diplomarbeit, Karlsruhe 1911).

³⁾ A. 356, 51 [1907]. ⁴⁾ Klever und Kober, A. 374, 1 [1910].