

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-tetracarbonsäureester 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 Schiffische Basen.

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

(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

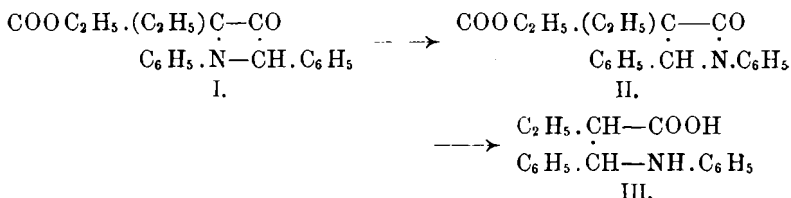
Aus den farbigen Ketoketonen und Schiffischen Basen, z. B. Benzyliden-anilin, werden β -Lactame³⁾ erhalten. In einigen Fällen bilden sich auch Diketopiperidin-Derivate, z. B. aus Dimethylketen und Benzal-benzylamin⁴⁾. Beim farblosen Keten und dem Kohlensuboxyd finden diese und ähnliche Reaktionen nicht 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].

als bei den farbigen. Der Zusammenhang dürfte aber nicht so einfach sein; denn der Äthylketen-carbonester, der nach seinem Verhalten mit den Aldoketenen verglichen werden kann¹⁾, reagiert außerordentlich leicht mit Benzyliden-anilin. Es bildet sich allerdings ein Produkt, das nach seinem Verhalten nicht ein β -Lactam, sondern folgendes Trimethylenimin-Derivat ist (Formel I):



Der Trimethylenimin-Ring ist außerordentlich unbeständig und zerfällt schon bei Zimmertemperatur unter Vierring-Spaltung in seine Bestandteile, wobei der Äthylketen-carbonester sich polymerisiert. So erklärt sich, daß man aus diesem Anlagerungsprodukt mit Alkohol Äthylmalonester, mit Anilin Äthylmalonestersäure-anilid neben Benzyliden-anilin erhält; mit Wasser erfolgt Zerfall in Äthylmalonestersäure und Benzyliden-anilin; letzteres wird bei Gegenwart von Säure gespalten, und das freiwerdende Anilin liefert dann Äthylmalonester-säure-anilid, das in ca. 50 % Ausbeute bei der Umsetzung erhalten wird.

Erhitzt man das Trimethylenimin-Derivat auf höhere Temperatur (ca. 180°), so tritt natürlich Spaltung ein, dann aber vereinigen sich die beiden Moleküle von neuem zu einem beständigen β -Lactam (Formel II). Dasselbe kann auch aus Benzyliden-anilin und dem polymeren Äthylketen-carbonester, dem Diäthyl-diket α -cyclobutan-dicarbonester, erhalten werden, wobei letzterer sich natürlich entpolymerisiert. Die Konstitution des Lactams wurde durch Aufspaltung zu einer Aminosäure (Formel III) erwiesen.

Das Lactam sollte sich bei der hohen Temperatur in Phenylisocyanat und α -Äthylzimtester zerlegen lassen, doch konnte diese Spaltung nicht beobachtet werden²⁾. Merkwürdigerweise wurde aus Benzophenon-anilin und Äthylketen-carbonester kein Additionsprodukt erhalten, obwohl diese Schiffsche Base mit Dimethylketen viel leichter reagiert als das Benzyliden-anilin³⁾.

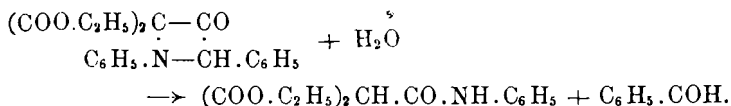
Aus Ketendicarbonester und Benzyliden-anilin war kein Additionsprodukt zu gewinnen, dagegen entstand ein solches mit Benzophenon-anilin; das unbeständige Produkt, das nach seinem Verhalten als Tri-

¹⁾ Vergl. B. 42, 4908 [1909].

²⁾ Über die Spaltung von β -Lactamen vergl. B. 44, 521 [1911].

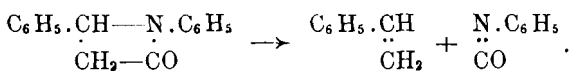
³⁾ Vergl. Kober, Dissert., Straßburg 1909.

methylenimin-Derivat aufgefaßt werden muß, wurde nicht in reinem Zustand hergestellt. An feuchter Luft zerfällt es äußerst leicht unter Bildung von Methantricarbonestersäure-anilid, also ganz analog wie das Trimethylenimin-Derivat des Äthylketen-carbonesters:



Phenylketen-carbonester endlich lagert sich an Benzyliden-anilin leicht an. Das beständige Additionsprodukt ist nach seinem Verhalten ein β -Lactam. Mit Benzophenon-anilin entsteht ein Diketopiperidin-Derivat. Wir haben also eine große Mannigfaltigkeit in der Reaktionsweise.

Bei der Ähnlichkeit des Äthylketen-carbonesters mit Keten und Kohlensuboxyd versuchten wir, ob nicht auch letztere Verbindungen, wenigstens bei tiefer Temperatur, Trimethylenimin-Derivate liefern könnten. Dies ist aber nicht der Fall. Vielleicht dissoziieren die Trimethylenimin-Derivate schon bei zu tiefer Temperatur. Wie der Äthylketen-carbonester, so reagiert auch das Keten bei hoher Temperatur (bei ca. 180°) mit Benzyliden-anilin, und es bildet sich ein β -Lactam, das sich wie andere β -Lactame bei noch höherer Temperatur spaltet. Man erhält Phenylisocyanat und Styrol; dadurch ist seine Konstitution erwiesen:

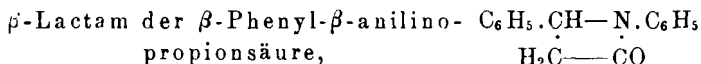


Es zeigt sich also, daß das einfache Keten wie ein disubstituiertes Keten reagieren kann, nur bei höherer Temperatur. Aus Kohlensuboxyd konnte dagegen ein β -Lactam nicht erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Keten + Benzyliden-anilin.

Nach Versuchen von Dr. R. Endle.



Das einfache Keten wurde nach der Methode von Schmidlin und Bergmann¹⁾ in folgender Weise dargestellt: Über Chlorcalcium getrocknetes Aceton wird im Stickstoffstrom aus einem kleinen Destillierkolben durch eine mit Tonscherben gefüllte Verbrennungsröhre destilliert, die im elektrischen Ofen auf 600–650° erhitzt wird. Zur Kondensation des unveränderten Acetons passieren die Dämpfe drei Spiralvorlagen, die durch Kältemischung ge-

¹⁾ B. 43, 2821 [1910].

kühlt werden; das Keten wird in zwei weiteren, durch Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlagen verdichtet. In einer Stunde werden ca. 40–50 g Aceton durchdestilliert, wobei man, wie angegeben, eine Ausbeute von 10 % an Keten erhält.

Zur Anlagerung an Benzyliden-anilin werden 150 g Aceton während ca. 4 Stunden durch das Rohr destilliert, was einer Ketenausbeute von etwa 15–18 g entspricht. Um möglichst alles unveränderte Aceton zu verdichten, wird hinter den drei durch Kältemischung gekühlten Spiralen eine weitere Vorlage angebracht, die durch Kohlensäure-Äther-Gemisch auf -40° gekühlt wird. An Stelle der Vorlagen zur Absorption des Ketens wird ein U-Rohr mit 25 g Benzyliden-anilin angeschlossen, das im Ölbad auf $180-200^{\circ}$ erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt wird dreimal mit Petroläther ausgekocht zur Entfernung des unveränderten Benzyliden-anilins und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das entstandene Lactam scheidet sich in langen, blätterförmigen Krystallen vom Schmp. $153-154^{\circ}$ ab. Ausbeute 12 g.

0.1259 g Sbst.: 0.3726 g CO_2 , 0.0656 g H_2O . — 0.1792 g Sbst.: 9.95 ccm N (17° , 746 mm). — 0.1343 g Sbst.: 7.65 ccm N (19° , 738 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 80.72, H 5.96, N 6.26.

Gef. » 80.71, » 5.80, » 6.29, 6.32.

Zersetzung des Lactams¹⁾.

Destilliert man in einem Quarzrohr 3 g Substanz bei einem Druck von 15 mm über eine nicht zu hoch erhitzte Silberspirale (600°), so gehen weiße Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit kondensieren, welche den charakteristischen Phenylisocyanat-Geruch zeigt. Man nimmt den Inhalt der Vorlage in Äther auf und versetzt mit Anilin, wobei sofort Reaktion eintritt unter Abscheidung weißer Krystalle vom Schmp. $235-237^{\circ}$. Mischprobe mit Diphenylharnstoff $235-237^{\circ}$. Der Rückstand wird mit Petroläther ausgezogen, von Verunreinigungen abfiltriert und nach dem Abdunsten durch überschüssiges Brom in Schwefelkohlenstoff in Styroldibromid übergeführt, das man in farblosen Krystallen vom Schmp. $74-75^{\circ}$ erhält.

Äthyl-keten-carbonsäure-ester + Benzyliden-anilin.

Nach Versuchen von Hrn. J. Modrzejewski.

1.2-Diphenyl-4-äthyl-keto-trimethylenimin-4-carbonsäure-methylester (Formel I).

7 g Keten in 10 ccm Petroläther wurden mit einer Lösung von 9 g Benzylidenanilin in 20 ccm absolutem Äther versetzt und in Kältemischung (-20°) gestellt; nach einigen Augenblicken scheidet sich ein weißer, gut krystallinischer Niederschlag aus. Nach einstündigem

¹⁾ Apparatur s. B. 46, 1437 [1913]; ferner Dissert. R. Endle.

Stehen wird er schnell abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und abgesaugt. Ausbeute 8.5 g. Schmp. ca. 66°; er ist sehr unbeständig und zerfällt an der feuchten Luft schon nach einer Stunde unter Verschmieren in Benzyliden-anilin resp. Anilin und Benzaldehyd und Äthylketen-carbonsäureester, welcher sofort Äthylmalonestersäure und Äthylmalonestersäure-anilid liefert; im Exsiccator erfolgt derselbe Zerfall, nur langsamer — das Keten polymerisiert sich dabei. Zur Analyse wurde dieser Körper mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und im Vakuum bei -20° getrocknet.

0.1266 g Subst.: 0.3442 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.1793 g Subst.: 6.9 ccm N (20° , 766 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 74.30, H 6.50, N 4.34.

Gef. » 74.15, » 6.60, » 4.42.

1. Einwirkung von Anilin. 1 g des Produkts in 10 ccm Äther wurden mit 2 g Anilin 12 Stunden stehen gelassen. Zum Aufarbeiten wurde mit Salzsäure versetzt, mit Wasserdampf Benzaldehyd abgetrieben, zurück bleibt Äthylmalonestersäure-anilid. Schmp. $56^{\circ 1)}$.

2. Einwirkung von Alkohol. 4 g des Produkts wurden mit 10 ccm Alkohol versetzt, dann nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols Äthylmalonsäurediäthylester und Benzyliden-anilin durch Vakuumdestillation getrennt.

3. Einwirkung von Wasser. Versetzt man eine abgewogene Menge des Trimethylenimin-Derivats mit Wasser und titriert nach 12-stündigem Stehen die Säure mit Baryt, so erhält man 50 % der berechneten Menge Äthylmalonestersäure, die andern 50 % des Äthylketen-carbonesters sind in Äthylmalonestersäure-anilid übergegangen, das wie beim ersten Versuch isoliert wurde.

β -Lactam der β -Anilino- β -phenyl- α -äthyl- α -carboxyäthylpropionsäure (Formel II).

6 g des Trimethylenimin-Derivats werden im Vakuum bis auf 200° erhitzt, dabei destilliert nichts über. Der Kolbenrückstand liefert nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther farblose Krystalle des obigen Lactams vom Schmp. $109-110^{\circ}$.

Dasselbe Lactam wurde auch durch 6-stündiges Erhitzen von 2.5 g Benzyliden-anilin mit 3.5 g Diäthyl-diketo-cyclobutan-dicarbonester auf $170-180^{\circ}$ erhalten. Das ölige Reaktionsprodukt wurde auch hier durch Aufnehmen in Petroläther krystallisiert erhalten.

0.1045 g Subst.: 0.2840 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.1644 g Subst.: 0.4465 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.0973 g Subst.: 3.7 ccm N (21° , 764 mm). — 0.1095 g Subst.: 4.3 ccm N (21° , 765 mm).

¹⁾ B. 42, 4908 [1909].

$C_{20}H_{21}O_3N$. Ber. C 74.30, H 6.50, N 4.34.
 Gef. » 74.12, 74.07, » 6.60, 6.67, » 4.35, 4.47.

β -Phenyl- α -äthyl- β -anilino-propionsäure (Formel III).

Diese Säure wird durch Verseifen des Lactams durch 3—4-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali gewonnen. Sie wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 154—155° erhalten.

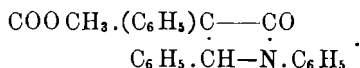
0.1214 g Sbst.: 0.3390 g CO_2 , 0.0791 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.84, H 7.06, N 5.20.
 Gef. » 76.16, » 7.29, » 5.17.

Phenyl-keten-carbonsäure-methylester + Benzyliden-anilin.

Nach Versuchen von Hrn. Dr. Hirzel.

β -Lactam der β -Anilino- α,β -diphenyl- α -carboxymethylpropionsäure,



2.8 g frisch destillierter Phenylketen-carbonester wurden in 5 ccm absolutem Äther mit 2.3 g Benzyliden-anilin unter Ausschluß von Feuchtigkeit zusammengebracht, worauf die Masse unter schwacher Erwärmung momentan erstarrte.

Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung schmieriger Anteile mit wenig absolutem Äther verrieben und dieser abfiltriert; der Rückstand wurde dann mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, und die dadurch erhaltenen farblosen Krystalle besaßen den Schmp. 158—159°.

Die intermediäre Bildung eines Trimethylenimin-Derivats konnte nicht beobachtet werden.

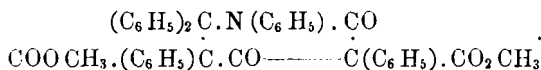
0.2046 g Sbst.: 0.5766 g CO_2 , 0.1024 g H_2O . — 0.2113 g Sbst.: 7.9 ccm N (20°, 716 mm).

$C_{23}H_{19}O_3N$. Ber. C 77.26, H 5.36, N 3.09.
 Gef. » 76.86, » 5.60, » 4.10.

Beim Erhitzen erfolgt völlige Zersetzung, Phenylisocyanat ist nicht nachweisbar. Beim mehrtägigen Stehen, wie beim kurzen Kochen mit Anilin tritt keine Veränderung ein; ein Zeichen, daß ein Trimethylenimin-Derivat nicht vorliegen kann. Die beim Verseifen mit alkoholischem Kali entstehende Aminosäure wurde nicht näher untersucht.

Phenyl-keten-carbonester und Benzophenon-anilin.

1.2.2.3.5-Pentaphenyl-3.5-carboxymethyl-4.6-diketo-piperidin,



Beim Zusammengeben von 2.7 g frisch destilliertem Keten und 3.9 g Benzophenon-anilin tritt ebenfalls unter ganz schwacher Erwärmung momentan Reaktion ein. Wenig schmierige Produkte wurden der gelb gefärbten Masse durch Verreiben mit wenig absolutem Äther entzogen. Der Rückstand wurde mehrmals mit Methylalkohol ausgekocht, wobei eine farblose Krystallmasse zurückblieb vom Schmp. 210—213°; in der methylalkoholischen Lösung konnte viel nicht in Reaktion getretenes Benzophenon-anilin nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, daß zwei Moleküle Keten mit einem Molekül Benzophenonanilin reagiert haben. Das Diketopiperidin-Derivat ist leicht löslich in Chloroform, beinahe unlöslich in heißem Methylalkohol. Schmp. 213—214° unter Zersetzung.

0.2005 g Subst.: 0.5680 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1588 g Subst.: 0.4492 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.3984 g Subst.: 8.2 ccm N (18°, 724 mm).

C₃₉H₃₁O₆N. Ber. C 76.85, H 5.12, N 2.30.
Gef. » 76.26, 77.15, » 5.19, 5.33, » 2.30.

Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Reaktionen des Keten-dicarbonesters.

Nach Versuchen von Hrn. Dr. Hirzel.

Mit Benzyliden-anilin tritt weder in der Kälte Reaktion unter Bildung eines Trimethylen-Derivats ein, noch konnte beim Erhitzen auf 175° ein β-Lactam erhalten werden.

Mit Benzophenon-anilin bildet sich momentan ein Niederschlag, der unreines Trimethylenimin-Derivat darstellt. Der Körper schmilzt bei 121°. Bei kurzem Stehen an der Luft, ferner bei Versuchen, ihn umzukrystallisieren, geht er in Methantricarbonsäure-diäthylester-anilid über, das bei 124° schmilzt. Der zuerst erhaltene Körper ist nicht etwa unreines Anilid, wie Mischprobe und Analyse zeigte. Das Trimethylenimin-Derivat konnte aber nicht analysenrein hergestellt werden.