

161. H. Staudinger und H. W. Klever: Über Ketene.
5. Mitteilung. Reaktionen des Dimethylketens.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i/E.]

(Eingegangen am 11. März 1907).

Bei der Darstellung des Dimethylketens nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ erhält man neben Dimethylketen Polymerisationsprodukte desselben. Unter diesen konnten wir schon früher ein Tetramethylenderivat, ein Diketon²⁾ vom Schmp. 113—114°³⁾, nachweisen. Außerdem wurde ein neues flüssiges, dimolekulares Polymeres vom Sdp. 170—171° beobachtet, das einen angenehmen pfefferminzähnlichen Geruch besitzt. Durch Natronlauge wird es zu einer in Wasser leicht löslichen Säure aufgespalten.

0.1939 g Sbst.: 0.4843 g CO₂, 0.15735 g H₂O.

(C₄H₆O)₂. Ber. C 68.53, H 8.63.

Gef. » 68.12, » 9.02.

Molegewichtsbestimmung nach Beckmanns Gefrierpunktmethode:

0.1851 g Sbst. in 10.19 g Benzol. T₁ — T₂ = 0.686°.

(C₄H₆O)₂. Ber. 140. Gef. 135.0.

Zum Unterschiede von dem Tetramethylenderivat gibt dieses Polymere nur ein Monophenylhydrazon, Schmp. 66—67° (aus verdünnter Essigsäure).

0.1867 g Sbst.: 0.5001 g CO₂, 0.1328 g H₂O. — 0.1807 g Sbst.: 20.1 ccm N (20°, 741.3 mm).

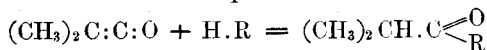
C₁₄H₁₈ON₂. Ber. C 73.04, H 7.83, N 12.17.

Gef. » 73.06, » 7.90, » 12.40.

Die Reaktionen des Dimethylketens wurden in ätherischer Lösung unter Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre untersucht.

I. Überführung von Dimethylketen in Isobuttersäure-derivate.

Durch Anlagerung von Wasser, Alkohol, Aminen, geht das Dimethylketen in Isobuttersäure resp. deren Ester oder Amide über:



II. Verbindung mit tertiären Basen.

Das Dimethylketen lagert sich an tertiäre Basen an und zwar 2 Mol. Keten an 1 Mol. Base. Diese Verbindungen sind zum Unter-

¹⁾ Staudinger und Klever, diese Berichte **39**, 968 [1906].

²⁾ Wedekind und Weisswange, diese Berichte **39**, 1631 [1906].

³⁾ Dieser Schmelzpunkt wurde nach 10-maligem Umsublimieren erhalten.

schied von den entsprechenden Körpern aus Diphenylketen¹⁾ und Diphenylketen²⁾ recht beständig; sie reagieren nicht mehr wie freies Dimethylketen, z. B. sind sie gegen Sauerstoff unempfindlich.

1. Dimethylketen-Chinolin³⁾, Schmp. 81—82°. Farblose Kristalle aus Petroläther.

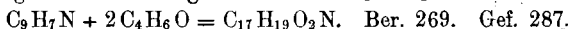
0.2041 g Sbst.: 0.5649 g CO₂, 0.1294 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 7.2 ccm N (14°, 746 mm).



Gef. » 75.49, » 7.07, » 5.46.

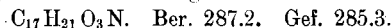
Molgewichtsbestimmung nach Landsbergers Siedepunktmethode:

0.5260 g Sbst. in 27.68 g Chloroform. T₂ — T₁ = 0.238°.



Beim kurzen Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 120° nimmt das Dimethylketen-Chinolin 1 Mol. Wasser auf und geht in die von uns schon beschriebene Säure⁴⁾ von der Zusammensetzung 2 Dimethylketen + 1 Chinolin + 1 H₂O, Schmp. 152—153°, über.

Äquivalentgewicht: 0.25405 g Säure: 8.90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂.



Die Säure addiert Brom und wird von alkalischer Permanganatlösung oxydiert. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure zerfällt sie quantitativ in Chinolin und Isobuttersäure.

Sie läßt sich mit Alkohol und Schwefelsäure verestern:

Äthylester, Schmp. 60.5—61.5°, aus Alkohol.

0.1993 g Sbst.: 0.5276 g CO₂, 0.1430 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 757 mm).

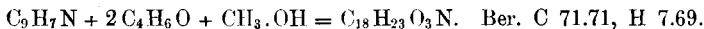


Ber. C 72.38, H 7.94, N 4.45.

Gef. » 72.20, » 7.97, » 4.62.

Methylester, Schmp. 58—59°, aus Methylalkohol.

0.2204 g Sbst.: 0.5779 g CO₂, 0.1518 g H₂O.



Gef. » 71.51, » 7.65.

Die Ester können auch aus dem Dimethylketen-Chinolin direkt erhalten werden: durch Kochen mit Alkohol, dem eine Spur trockner Salzsäure zugesetzt ist.

¹⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

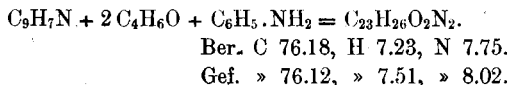
²⁾ Staudinger, diese Berichte **39**, 3063 [1906].

³⁾ Über die Benennung vgl. die voranstehende Mitteilung.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 968 [1906].

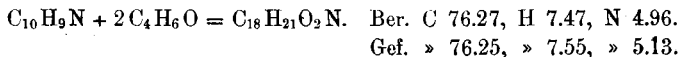
Durch Anlagerung von Anilin an das Dimethylketen-Chinolin bildet sich das entsprechende Säureanilid, Schmp. 109—110°, aus Methylalkohol.

0.1196 g Sbst.: 0.3338 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 10.4 ccm N (13.5°, 744 mm).



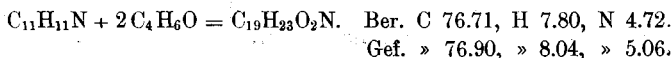
2. Dimethylketen-Chinaldin, Schmp. 119.5—120.5°, aus Ligroin.

0.21115 g Sbst.: 0.5903 g CO₂, 0.1435 g H₂O. — 0.2201 g Sbst.: 9.8 ccm N (13°, 742 mm).



3. Dimethylketen-*p*-Toluchinaldin, Schmp. 129—130°, aus Ligroin.

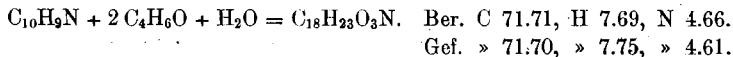
0.20855 g Sbst.: 0.5880 g CO₂, 0.1510 g H₂O. — 0.21715 g Sbst.: 9.4 ccm N (16.5°, 764 mm).



Die beiden letzten Dimethylketen-Basen sind bedeutend unbeständiger als das Dimethylketen-Chinolin. Sie werden beim kurzen Kochen mit verdünnten Mineralsäuren vollständig in die zugehörige Base und in Isobuttersäure gespalten. Die entsprechenden Säuren entstehen beim vorsichtigen Erhitzen mit verdünnter Essigsäure.

Säure aus dem Dimethylketen-Chinaldin, Schmp. 137—138°, aus Methylalkohol.

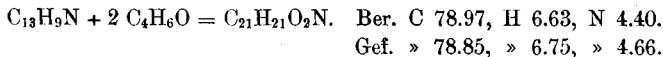
0.2142 g Sbst.: 0.5503 g CO₂, 0.1493 g H₂O. — 0.2180 g Sbst.: 8.6 ccm N (13°, 752 mm).



Äquivalentgewicht: 0.3392 g Sbst.: 12.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.
Ber. 301.21. Gef. 281.5¹⁾.

4. Dimethylketen-Acridin, Schmp. 127—128°, aus Methylalkohol.

0.1925 g Sbst.: 0.5565 g CO₂, 0.1170 g H₂O. — 0.2160 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 751 mm).

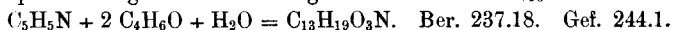


¹⁾ Der zu niedrig gefundene Wert beruht auf einem geringen Zerfall in 2 Mol. Isobuttersäure + 1 Mol. Chinaldin.

Das Dimethylketen-Acridin ist sehr beständig. Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure wird es völlig gespalten. Eine Säure ließ sich noch nicht darstellen.

5. Das Dimethylketen-Pyridin ist ölig und sehr unbeständig. Es geht mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte leicht in die entsprechende Säure über. Schmp. 84—96°, aus Ligroin¹⁾.

Äquivalentgewicht: 0.3185 g Säure: 13.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

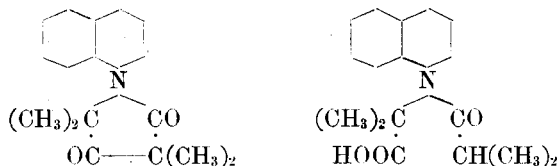


Die Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure sofort in Pyridin und Isobuttersäure.

6. Dimethylketen-Kollidin ist ebenfalls ölig. Es zersetzt sich sehr leicht in Kollidin und Isobuttersäure. Die entsprechende Säure konnte nicht dargestellt werden.

7. Anlagerungsprodukte von Dimethylketen an Triäthylamin, Tribenzylamin, Dimethylanilin, Phenylchinolin konnten nicht isoliert werden, da sie höchst unbeständig sind.

Eine definitiv bewiesene Strukturformel für die Dimethylketen-Basen läßt sich noch nicht aufstellen. Die mitgeteilten Tatsachen, sowie andere Versuche, ebenso die beim Diphenyl- und Diphenylketen erhaltenen Resultate sprechen dafür, daß z. B. dem Dimethylketen-Chinolin und dessen entsprechender Säure folgende Formeln zukommen:



III. Anlagerung von Dimethylketen an Doppelbindungen.

Das Dimethylketen lagert sich an einige Körper mit Kohlenstoffdoppelbindungen an²⁾, so z. B. an Chinon; Schmp. des Anlagerungsproduktes 104.5° unter Chinonabspaltung.

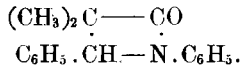
Ferner verbindet sich das Dimethylketen mit Körpern³⁾, die eine C:N-Bindung enthalten. Das aus Benzyliden-anilin entstandene Produkt

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist unscharf, weil wahrscheinlich das angewandte Pyridin nicht frei von Homologen war.

²⁾ Hierher gehört auch die Polymerisation des Dimethylketens zu dem Tetramethylderivat, die als Anlagerung von einem Molekül Dimethylketen an die Doppelbindung eines zweiten aufzufassen ist.

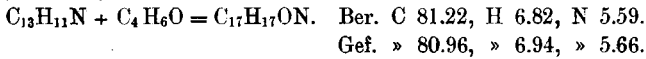
³⁾ In diese Gruppe von Reaktionen gehört auch die von Wedekind und Weisswange, diese Berichte 39, 1636, 1644 [1906], schon vorgenommene Anlagerung von Dimethylketen, dem Entbromierungsprodukt von Bromisobuttersäurebromid, an Phenylisocyanat und Senföl.

ist nach den beim Diphenylketen angestellten Versuchen ein β -Lactam von der Formel:



Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 148—149°.

0.2094 g Sbst.: 0.6216 g CO₂, 0.1308 g H₂O. — 0.2471 g Sbst.: 12.1 ccm N (14°, 747 mm):



Die Versuche werden fortgesetzt.

162. J. W. Brühl: Die optischen Wirkungen an einander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. II¹⁾.

(Eingegangen am 27. Februar 1907.)

In der ersten Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß durch aneinander stoßende (konjugierte) ungesättigte Atomgruppen die Molrefraktion und in noch stärkerem Grade die Moldispersion der Körper »exaltiert«, d. h. über die normalen Werte hinaus erhoben wird. Es fragt sich nun, ob dieser Einfluß sich berührender ungesättigter Komplexe ein ganz allgemeiner sei. Daß dies nicht der Fall ist, ging schon aus der vorigen Abhandlung hervor. Denn es wurde schon dort gezeigt, daß das Benzol, welches ja drei konjugierte Äthenoidgruppen enthält, und ganze große Klassen seiner Abkömmlinge, sich optisch normal oder annähernd normal verhalten. Auch der konstitutive Zusammenhang dieser Erscheinung konnte nachgewiesen werden.

Daß die Natur niemals nach einem Schema gestaltet, sondern im Gegenteil durch ihre unerschöpfliche Mannigfaltigkeit immer wieder Ueberraschungen bereitet und neue Rätsel aufgibt, hat sich auch in diesen Beziehungen bestätigt. Es gibt nämlich außer den oben genannten aromatischen Substanzen auch noch ganz verschiedenen Klassen zugehörige Körper, welche ungeachtet in ihnen vorkommender Konjugationen ungesättigter Komplexe doch keine optischen Exaltationen aufweisen.

I. Konjugation von Carbonylgruppen.

Während die Kombination C:C:C:O immer optische Exaltationen zur Folge hat, ist etwas ähnliches bei der Vereinigung zweier Car-

¹⁾ I. Abhandlung: diese Berichte 40, 878 [1907].