

Dieser Körper ist also das Lacton einer  $\beta$ -Keton- $\delta$ -oxy-säure — der  $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethyl- $\delta$ -Phenyl- $\delta$ -Oxy-Propionyl-essigsäure.

#### 5. Magnesium und $\alpha$ -bromisovaleriansaures Äthyl.

Aus 75 g Bromester, Magnesium und Äther entstehen ganz analog wie bei den früher behandelten Bromestern 56.8 g Öl, welches hauptsächlich zwischen 190—250° übergeht. Aus dieser Flüssigkeit wurde eine Fraktion vom Sdp. 237.2—237.4° (korr.) (768.5 mm) isoliert. Die Analyse hat folgendes Resultat ergeben:

0.1834 Sbst.: 0.4500 g CO<sub>2</sub>, 0.1690 g H<sub>2</sub>O. — 0.1920 g Sbst.: 0.4754 g CO<sub>2</sub>, 0.1758 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.23, H 10.36.

Gef. » 66.91, 67.39, » 10.24, 10.18.

Die Substanz ist also der  $\alpha$ -Isovaleryl-isovaleriansäure-äthylester, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CO.CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Ausbeute gleich 60.3 % der Theorie.

Beim Kochen mit Kali entsteht daraus Isovaleron; mit Semicarbazid bekommt man ein Produkt vom Schmp. 107—109°; Isovaleronsemicarbazon schmilzt nach Nef<sup>1)</sup> und Dilthey<sup>2)</sup> bei 109°.

Auch hier konnte isovaleriansaures Äthyl als Nebenprodukt erhalten werden; die Analyse des Silbersalzes der Säure führte zu folgenden Resultaten:

0.3342 g Sbst.: 0.1750 g Ag. — 0.1730 g Sbst.: 0.0890 g Ag.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 51.67. Gef. Ag 51.59, 51.44.

Organ.-chem. Universitätslaboratorium Kiew.

## 105. H. Staudinger und H. W. Klever: Über Ketene.

### 6. Mitteilung<sup>3)</sup>: Keten.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]  
(Eingang, am 8. Februar 1908; mitget. in der Sitzung am 10. Februar von  
Hrn. O. Diels.)

Nach vorläufigen Versuchen schien die Darstellung des einfachen Ketens, CH<sub>2</sub>:C:O, gemäß der von dem einen von uns ausgearbeiteten Methode wenig Aussicht auf Erfolg zu haben<sup>4)</sup>. Denn Chlor-essigsäurechlorid reagiert mit Zink entweder gar nicht oder, wenn es

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **318**, 169.

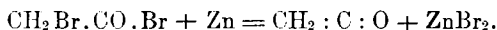
<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2121 [1901].

<sup>3)</sup> Vorige Mitteilung, diese Berichte **40**, 1149 [1907].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **356**, 53.

auf Zusatz von Wasser zur Reaktion gebracht ist, ohne Bildung von freiem Keten.

Am Anfang des Wintersemesters nahmen wir die Versuche nochmals in Angriff, und es gelang uns, aus dem Bromessigsäurebromid das einfache Keten auf dieselbe Weise zu erhalten, wie aus dem Bromisobutyrylbromid das Dimethylketen<sup>1)</sup>:



Läßt man Bromacetyl bromid (50 g) in ätherischer (250 ccm) oder Essigesterlösung (200 ccm) auf Zinkspäne in möglichst heftiger Reaktion einwirken und entfernt das entstehende Keten möglichst schnell durch Abdestillieren und Durchleiten eines indifferenten Gasstroms aus dem Zinkbromid enthaltenden Reaktionsgemisch, so erhält man ein Destillat, das bei Anwendung von Äther 12—13% (= 1.2—1.3 g), bei Anwendung von Essigester 8—10% der Theorie (= 0.85—1.0 g) an Keten enthält. Zur Ausbeutebestimmung wurde das Keten durch Zugabe von Anilin in Acetanilid verwandelt und dieses gewogen.

Bei dem Acetanilid befand sich regelmäßig eine ganz geringe, nicht weiter nachweisbare Menge eines äußerst stechend riechenden Körpers, vielleicht eines polymeren Ketens. Derselbe gab sich auch durch diese Eigenschaft in den Rückständen der Ketendestillation zu erkennen, woraus er aber ebenso wenig isoliert werden konnte.

Da die Hauptmenge der Reaktionsprodukte aus Bromacetyl bromid und Zink (etwa 87—90% der Theorie) bei dem Zinkbromid zurückblieb, so sind entweder Polymerisationsprodukte des Ketens entstanden, oder die Reaktion ist noch in anderer Richtung verlaufen. Nach vorläufigen Untersuchungen bestehen diese Rückstände, dunkelbraune, zähflüssige Massen, außer aus Zinkbromid hauptsächlich aus harzigen Körpern (Polymeren des Ketens?). Dehydracetsäure<sup>2)</sup> konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Sie kann also nur in untergeordnetem Maße entstanden sein. Dagegen hatten sich beträchtliche Mengen von schwach sauren, öligen Produkten gebildet, die starke Eisenchloridreaktion zeigten. Letztere können aus Bromacetyl bromid und Zinkbromid in analoger Weise entstanden sein, wie z. B. Acetylaceton aus Acetylchlorid und Aluminiumchlorid entsteht<sup>3)</sup>.

Um zu reinem Keten zu gelangen, trieben wir das gasförmige Keten durch Erwärmen und unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes

<sup>1)</sup> Staudinger und Klever, diese Berichte **39**, 968 [1906]; H. W. Klever, Dissertation, Straßburg 1907.

<sup>2)</sup> E. Wedekind, Ann. d. Chem. **323**, 246.

<sup>3)</sup> Combes, Ann. chim. phys. **1887**, 109.

aus der Essigesterlösung aus und verdichteten es in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage. Von mitgerissenem Essigester trennten wir es durch mehrmalige fraktionierte Destillation. Hierbei wurden die Essigesterdämpfe in Kühleraufsätzen zurückgehalten, die als Kühlflüssigkeit ein Kohlensäure-Äther-Gemisch von  $-60^{\circ}$  enthielten <sup>1)</sup>. Bei Anwendung von 400 g Bromacetylbromid gelangten wir jedesmal in den Besitz von etwa 5 ccm reinem Keten.

Zur Analyse destillierten wir etwas Keten in ein U-Rohr. Dieses wurde dann mit einem schon angeheizten Verbrennungsrohr in Verbindung gebracht, das auf  $-60^{\circ}$  abgekühlte Keten durch einen schwachen Sauerstoffstrom in das glühende Rohr übergeführt und auf diese Weise das Verhältnis von C:H bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß das Ketengas etwa 20 cm tief in das Kupferoxyd eingeleitet werden muß, da sich an der Einleitungsstelle Essigsäure und Polymerisationsprodukte abscheiden. Dieser vordere Teil des Rohrs bleibt ungeheizt, bis alles Keten eingeführt ist. Dann erst wird er im Sauerstoffstrom mitgeglüht.

1. Gef. 0.3682 g CO<sub>2</sub>, 0.0770g H<sub>2</sub>O;  
C:H = 12:1.029.

2. Gef. 0.4698 g CO<sub>2</sub>, 0.0966 g H<sub>2</sub>O;  
C:H = 12:1.012.

Ber. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: C:H = 12:1.008.

Vor kurzem ist eine Darstellung des Ketens durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mittels glühenden Platindrahtes von Wilsmore <sup>2)</sup> beschrieben worden. Wie dieser angibt, hat er bis jetzt bei diesem Verfahren kein reines Produkt erhalten können. Deshalb weichen seine Angaben auch in einem wesentlichen Punkt von den unsrigen ab.

### Eigenschaften des Ketens <sup>3)</sup>.

#### I. Physikalische Eigenschaften und Polymerisation.

Das Keten siedet bei  $-56^{\circ}$  und schmilzt bei  $-151^{\circ}$ . Beide Temperaturen wurden mit einem Konstantan-Eisen-Thermoelement bestimmt. Als Vergleichspunkte dienten der Schmelzpunkt des Quecksilbers und der Siedepunkt der flüssigen Luft.

<sup>1)</sup> Der Apparat muß vor Zutritt von Wasser und Kohlensäure der Luft geschützt sein, dagegen ist Luftsauerstoff-Ausschluß nicht notwendig. Gummiverbindungen sind möglichst zu vermeiden, da sie das Keten polymerisieren. Eine genauere Beschreibung des Apparats soll später an anderer Stelle erfolgen.

<sup>2)</sup> Wilsmore, Journ. Chem. Soc. **91**, 1939; Chem. Zentralblatt **1908**, I, 348.

<sup>3)</sup> Bezüglich Einteilung des Stoffes vergl. Ann. d. Chem. **356**, 57.

|  |                      |          |
|--|----------------------|----------|
| Schmelzpunkt des Quecksilbers . . .                      | 4.8 Millivolt        | — 38.85° |
| Siedepunkt des Ketens . . . . .                          | 6.95—7.0 Millivolt   | — 56°    |
| Siedepunkt der flüssigen Luft, sauerstoffreich . . . . . | 21.8 Millivolt       | — 184°   |
| Siedepunkt der flüssigen Luft, sauerstoffärmer . . . . . | 22.05 Millivolt      | — 186°   |
| Schmelzpunkt des Ketens . . . . .                        | 17.95—18.0 Millivolt | — 151°   |

Das Keten hat einen unerträglichen Geruch, der zugleich an Chlor und Essigsäureanhydrid erinnert. Vielleicht wird letzteres durch den Wasserdampf der Luft gebildet, so daß man den Geruch von reinem Keten nie wahrnehmen kann. Es ist giftig und verursacht schon beim Einatmen geringer Mengen heftigen Kopfschmerz.

Im gasförmigen, wie im flüssigen und im festen Zustand ist das Keten analog dem Kohlenstoffsboxyd<sup>1)</sup> farblos und unterscheidet sich dadurch von dem Dimethyl-, Diphenyl- und Diphenylenketen. Kühlt man Ketengas in flüssiger Luft ab, so erhält man ein rein weißes Krystallpulver, ähnlich frisch gefallenem Schnee.

Die Haltbarkeit von reinem Keten konnte leider nicht geprüft werden, da eine Röhre, in der etwa 1 g reines Keten eingeschmolzen war, beim Aufbewahren durch den entstehenden Gasdruck zertrümmert wurde. Es scheint indessen sehr unbeständig zu sein, denn eine hochprozentige, ätherische Lösung, die ebenfalls eingeschmolzen war, färbte sich nach einem Tag durch Polymerisation dunkel. In ganz verdünnter, etwa 1/2—1-prozentiger, ätherischer Lösung ist es dagegen beständiger und darin nach einigen Tagen noch nachweisbar.

Metallchloride, wie Zinkchlorid und Eisenchlorid, wirken fast momentan polymerisierend. Die Lösungen färben sich sofort dunkel, und es scheiden sich darin harzige Massen aus. Beim Einleiten von Ketengas in konzentrierte Schwefelsäure tritt gleichfalls Dunkelfärbung und Ausscheidung von Harz auf.

Ferner bewirken tertiäre Basen Polymerisation, hauptsächlich unter Harzbildung. Hier konnte auch Dehydracetsäure in ziemlicher Menge nachgewiesen werden — ein Körper, den ja schon Wedekind<sup>2)</sup> als Polymerisationsprodukt des Ketens angesprochen, und den er aus Acetylchlorid und eben diesen tertiären Basen erhalten hatte. Wir fanden, daß Triäthylamin und Pyridin momentan, Chinolin langsamer polymerisierend einwirken. Im letzteren Fall waren bei Anwendung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 689 [1906].

<sup>2)</sup> E. Wedekind, Ann. d. Chem. **323**, 246.

einer  $\frac{1}{2}$ -prozentigen Ketenlösung nach einem Tag noch etwa 40% des Ketens nachweisbar<sup>1)</sup>).

## II. Überführung von Keten in Säurederivate.

Beim Einleiten von Ketengas in Wasser bildet sich unter starker Erwärmung Essigsäure. Mit Amylalkohol geht Keten in Amylacetat, mit Anilin in Acetanilid, Schmp. 112°, mit Phenylhydrazin in Acetphenylhydrazid, Schmp. 128.5°, über. Hauptsächlich ist die Reaktion mit den Basen schon in verdünnter, ätherischer Lösung sehr heftig. Das einfache Keten verhält sich also bei diesen Reaktionen wie die schon dargestellten Ketene.

## III. Anlagerung an Körper mit Doppelbindungen.

Das einfache Keten lagert sich weder an Chinon und Dibenzalacetone, noch an Benzylidenanilin an. Die Versuche wurden in mäßig konzentrierten, ätherischen Lösungen ausgeführt. Zum Unterschied vom Diphenyl- und Dimethylketen<sup>2)</sup> lagert sich das einfache Keten weder an die C:O-, noch an die C:N-Doppelbindung<sup>3)</sup> an.

## IV. Keten-Basen.

Weder bei Pyridin, noch bei Chinolin wurde die Bildung von Keten-Basen<sup>4)</sup> oder deren Säuren beobachtet. Beide Körper polymerisieren vielmehr, wie oben beschrieben, das Keten.

## V. Sonstige Reaktionen.

Eine ätherische Bromlösung wird von Keten sofort entfärbt. Es bildet sich Bromacetylbromid, das durch Überführung in Bromacetanilid, Schmp. 131°, charakterisiert wurde.

Mit trockenem Sauerstoff oder Luft reagiert eine ätherische Ketenlösung nicht. Ebenso kann Ketengas mit Sauerstoff gemischt werden, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Das Keten ist also analog dem Kohlenstoffsuboxyd<sup>5)</sup>, zum Unterschied von den disubstituierten Ketenen nicht autoxydabel.

<sup>1)</sup> durch Abdestillieren und Überführung des Ketens in Acetanilid.

<sup>2)</sup> Dimethylketen lagert sich nach den bisherigen Versuchen an Dibenzalacetone nicht an. Diphenylketen scheint sich wie Diphenylketen an diese Doppelbindungen anzulagern, wurde aber bisher zu wenig untersucht.

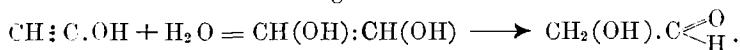
<sup>3)</sup> Staudinger, Ann. d. Chem. **356**, 53.

<sup>4)</sup> Staudinger und Klever, diese Berichte **40**, 1149 [1907].

<sup>5)</sup> O. Diels, l. c.

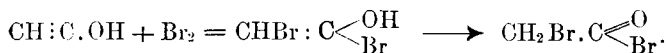
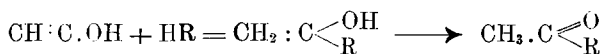
### Keten oder Oxyacetylen?

Da die Reaktionen des einfachen Ketens sich so auffallend von denen der disubstituierten Ketene unterscheiden, so lag die Annahme nahe, daß das Keten in seiner isomeren Form, als Oxyacetylen, reagiere; — eine Vermutung, die schon mehrmals<sup>1)</sup>, so auch von Wilsmore, ausgesprochen wurde. Wilsmore will auch eine Bestätigung dafür erhalten haben; denn Wasser soll sich nicht nur unter Bildung von Essigsäure, sondern auch von einem Aldehyd anlagern. Letztere Reaktion verlief dann folgendermaßen:



Diese Angabe wurde einer besonderen Nachprüfung unterzogen. Wir leiteten einmal 1 ccm, dann  $\frac{1}{2}$  ccm mehrmals destilliertes, reines Keten in Wasser ein. In der stark essigsäuren Lösung war ein Aldehyd nicht nachweisbar; sie blieb auf Zusatz von Tollensschem<sup>2)</sup> Reagens vollständig klar. Die Beobachtung Wilsmores<sup>3)</sup> ist danach auf eine ursprüngliche Verunreinigung seines Ketens durch einen Aldehyd zurückzuführen.

Trotzdem könnte ein Oxyacetylen alle beobachteten Reaktionen nach folgenden Gleichungen zeigen:



Von einem solchen Oxyacetylen sollte man saure Eigenschaften erwarten. Aber das erhaltene Keten reagiert weder in verdünnter noch in konzentrierter ätherischer Lösung mit Kalium- oder Natriumpulver. Dabei ist das Ausbleiben der Reaktion nicht auf eine momentane Polymerisation zurückzuführen, denn es konnte noch nach einigen Stunden in der Lösung Keten nachgewiesen werden. Ferner lagert sich das Keten nicht an Phenylisocyanat in ätherischer Lösung an. Beide Produkte wurden nach eintägigem Stehen unverändert wieder erhalten. Das Keten enthält demgemäß auch keine alkoholische Hydroxylgruppe.

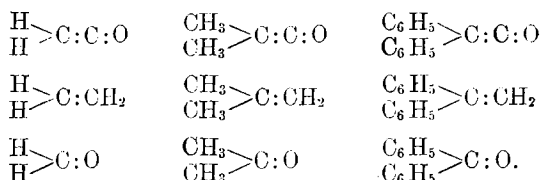
Es ist also wahrscheinlich, daß das einfache Keten kein Oxyacetylen, sondern doch ein wahres Keten von der Formel  $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{O}$  ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, 919.

<sup>2)</sup> Tollens, diese Berichte **15**, 1635 [1882]. <sup>3)</sup> Wilsmore, l. c.

<sup>4)</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Formulierung eines Körpers  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  wäre seine Auffassung als Acetylenoxyd  $\begin{array}{l} \text{CH} \\ \vdots \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$ , die aber wegen Siedepunkt und Reaktionen des Ketens nicht in Betracht kommt.

Wie ein Vergleich dieses Ketens mit den disubstituierten Ketenen zeigt, ruft ein Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylgruppen große Veränderungen in Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit hervor; daß dies allgemeiner der Fall ist, zeigt der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von Äthylen,  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- und  $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylen, oder noch besser der Unterschied in den Reaktionen der Aldehyde und Ketone:



Dabei sei nur auf die Veränderungen des Sättigungszustandes hingewiesen; es kommt bei diesem Vergleich nicht in Betracht, daß die Aldehyde und Ketone in manchen Reaktionen, z. B. bei der Autoxydation, sich gerade umgekehrt verhalten wie das Keten zu den disubstituierten Ketenen. Diesen Vergleichen gemäß dürften die monosubstituierten Ketene mehr dem einfachen Keten, als den disubstituierten Ketenen entsprechen.

Mit der Untersuchung dieser Ketene sind wir beschäftigt.

Karlsruhe, den 6. Februar 1908.

### 106. M. Dennstedt: Neue Erfahrungen bei der vereinfachten Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg].

(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Beobachtungen bei der Verbrennung von Stoffen, die mir aus anderen Laboratorien als schwer verbrennlich zugeschickt waren, und die Erfahrungen bei der Ausbildung von Praktikanten haben zu neuen kleinen Kunstgriffen geführt, die ich im Interesse einer schnelleren Einbürgerung der Methode der vereinfachten Elementaranalyse kurz zusammenfasse.

Es wird darüber geklagt, daß trotz der genauen Beschreibung in der Anleitung<sup>1)</sup> man noch immer bei der Wahl der Einzelheiten für

<sup>1)</sup> M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag.