

162. H. Staudinger und H. W. Klever; Über Ketene.  
7. Mitteilung<sup>1)</sup>. Einteilung der Ketene.

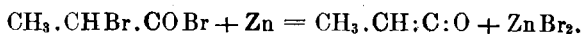
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. März 1908.)

Methyl- und Äthylketen.

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup>, deren Erscheinen sich leider verspätet hat, beschrieben wir die Darstellung und Eigenschaften des einfachen Ketens. Dieses zeigt nur zum Teil die Reaktionen der disubstituierten Ketene, zum Teil weicht sein Verhalten in wesentlichen Punkten davon ab. Aus einem Vergleich des einfachen Ketens und der disubstituierten Ketene mit dem Formaldehyd und den Ketonen schlossen wir, daß die monosubstituierten Ketene, da sie den Aldehyden entsprächen, dem einfachen Keten in ihren Reaktionen näher ständen als den disubstituierten.

Das Monomethyl- und Monoäthylketen versuchten wir aus dem  $\alpha$ -Brom-propionylbromid und dem  $\alpha$ -Brom-butyrylbromid nach folgenden Gleichungen darzustellen:



Wir ließen ätherische Lösungen dieser Bromide auf Zinkspäne einwirken, destillierten die in stürmischer Reaktion gebildeten Ketene mit den Ätherdämpfen ab und gelangten so in derselben Weise, wie beim einfachen Keten, zu ganz verdünnten, 0.2—0.5-prozentigen Lösungen dieser beiden Ketene. Die Ausbeuten sind bedeutend schlechter, im günstigsten Falle wurden bei Versuchen in Äther<sup>2)</sup> erhalten:

aus Bromacetylbromid 12—13 % Keten,

aus Brompropionylbromid 6—8 % Methylketen,

aus Brombutyrylbromid 4—6 % Äthylketen.

Die Ausbeuten wurden auch hier so bestimmt, daß die Ketene durch Zugabe von Anilin in die entsprechenden Anilide übergeführt wurden.

Die geringe Ausbeute der beiden letzten Ketene ist darauf zurückzuführen, daß sie weniger leicht flüchtig sind, daher weniger schnell aus dem Reaktionsgemisch sich entfernen lassen; aber auch darauf, daß sie sich bedeutend leichter polymerisieren. Durch letzteren Umstand ist die Reindarstellung, wie die Untersuchung dieser Ketene sehr erschwert.

<sup>1)</sup> Vorige Mitteilung, diese Berichte 41, 594 [1908].

<sup>2)</sup> In Essigesterlösung scheint die Darstellung des Methyl- und Äthylketens nicht so glatt vor sich zu gehen.

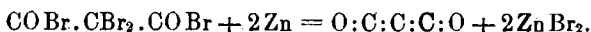
Das Methylketen versuchten wir aus einer stark gekühlten (ca.  $-40^{\circ}$ ) ätherischen Lösung im Vakuum bei 14 mm Druck abzudestillieren und in flüssiger Luft zu kondensieren. Wir gelangten so nur zu konzentrierteren, ätherischen Lösungen, aus denen sich reines Keten nicht darstellen ließ. Denn einmal liegt der Siedepunkt zu nahe bei dem des Äthers, dann polymerisiert es sich in konzentrierter Lösung langsam schon bei  $-40^{\circ}$ . Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Polymerisation einer solchen Lösung momentan unter Aufsieden.

Die verdünnten Lösungen des Methyl- und Äthylketens sind farblos, ebenso die konzentrierten des Methylketens bei tiefer Temperatur.

Die Reaktionen dieser beiden Ketene haben wir bisher nur in ganz verdünnten Lösungen untersucht. Anilin lagert sich momentan unter Bildung von Propionsäure-anilid (Schmp.  $105^{\circ}$ ) resp. Buttersäure-anilid (Schmp.  $95-96^{\circ}$ )<sup>1)</sup> an. Beide Ketene reagieren nicht mit Sauerstoff. Ferner lagern sie sich nicht an Benzyliden-anilin an. Mit Chinolin bilden sie keine Keten-Basen, sondern werden polymerisiert.

#### Reaktionen des Kohlensuboxyds.

Ein Keten, dessen Reaktionen sich auffällig von denen der disubstituierten Ketene unterscheiden, ist ferner das Kohlensuboxyd von Diels<sup>2)</sup>. Seine Reaktionen stehen in naher Beziehung zu denen des einfachen Ketens. Daß das Kohlensuboxyd überhaupt die Formel eines Ketens (Diketens) hat, ist von Diels nachgewiesen worden<sup>3)</sup>. Er hat es durch Anlagerung von Wasser, Ammoniak usw. in Malonsäure und ihre Derivate übergeführt. Man kann das Kohlensuboxyd auch auf analoge Weise wie die anderen Ketene darstellen, nämlich indem man dem Dibrom-malonsäurebromid mit Metallen Brom entzieht:



So entsteht es beim Einwirken einer Lösung von Dibrommalonsäurebromid in der fünffachen Menge Äther auf Zinkspäne und kann mit den Ätherdämpfen abdestilliert werden. Polymerisationsprodukte bilden sich dabei nur in geringem Maße. Das zu den Versuchen notwendige Dibrommalonsäurebromid<sup>4)</sup> stellten wir uns aus dem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 87, 166 ist der Schmelzpunkt des Buttersäureanilids bei  $90^{\circ}$  angegeben. Von uns aus Butyrylbromid und Anilin gewonnenes Anilid schmolz bei  $95-96^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Diels, diese Berichte 39, 689 [1906].

<sup>3)</sup> Vergl. dazu diese Berichte 39, 1915 [1906].

<sup>4)</sup> Die früher von dem einen von uns unternommenen Versuche zur Darstellung von Dibrommalonsäurechlorid (vergl. Ann. d. Chem. 356, 54) arbeiteten wir nicht weiter aus, da sie nach der eleganten Methode von Diels zur Darstellung von Kohlensuboxyd zwecklos geworden sind.

Kohlensuboxyd dar, das wie die Ketene glatt Brom addiert. Es ist ein hellgelbes, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl, das sich nur im Vakuum unzersetzt destillieren läßt. Sdp. 91—92° bei 13 mm Druck<sup>1)</sup>.

Das Kohlensuboxyd ist wie das einfache Keten farblos und nicht autoxydabel. Beide Ketene sind giftig und riechen unerträglich stechend. Ferner polymerisieren sie sich leicht und zwar im Gegensatz zum Dimethylketen zu komplizierten Produkten<sup>2)</sup>. Um weiter das Kohlensuboxyd auf seine Analogie mit dem einfachen Keten zu prüfen, wurde es in eine ätherische Lösung von Chinon und Benzyliden-anilin eingeleitet. Nach einigen Tagen war keine Anlagerung eingetreten. Mit Chinolin in ätherischer Lösung scheiden sich nach kurzem Stehen rotbraune Massen ab, die wahrscheinlich identisch sind mit den Polymeren, die Diels beobachtet hat<sup>3)</sup>.

#### Einteilung der Ketene.

Nach den bisherigen Untersuchungen kann man zwei Klassen von Ketenen unterscheiden<sup>4)</sup>:

1. Klasse. Farblose, nicht autoxydable Verbindungen, auf die Chinolin und Pyridin nicht unter Bildung von Keten-Basen, sondern polymerisierend einwirken, die sich ferner nicht an die C:O- und C:N-Gruppe anlagern, z. B. nicht an Chinon und Benzyliden-anilin. Hierher gehören: das Keten, Methylketen, Äthylketen und das Kohlensuboxyd.

2. Klasse. Gefärbte, stark autoxydable Körper. Mit Pyridin und Chinolin bilden sie Keten-Basen, Verbindungen von 2 Mol. Keten und 1 Mol. Base; sie lagern sich an die C:N-Gruppe (Benzyliden-anilin) unter Bildung von  $\beta$ -Lactamen, an die C:O-Gruppe (Chinon) unter Bildung von  $\beta$ -Lactonen an. Die Vertreter dieser Klasse sind die disubstituierten Ketene, das Dimethyl-, Diphenyl- und Diphenylketen.

Gemeinsam haben beide Klassen von Ketenen folgende Reaktionen: sie lagern Wasser, Alkohol, Amine leicht an die Kohlenstoffdoppelbindung an und bilden Säuren resp. deren Derivate; ebenso addieren sie  $\text{Br}_2(\text{Cl}_2)$  an diese Doppelbindung. Ferner polymerisieren sie sich<sup>5)</sup>, besonders leicht die Ketene der ersten Klasse.

<sup>1)</sup> Identifiziert durch Überführung in Dibrommalonamid, Schmp. bei 200°.

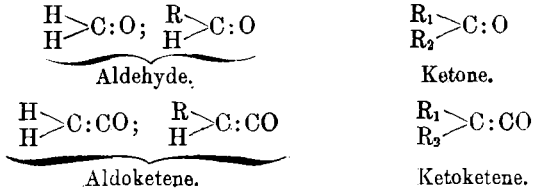
<sup>2)</sup> Bezüglich vorstehender Angaben über das Kohlensuboxyd vergl. Diels, diese Berichte **39**, 689 [1906]; **40**, 358 [1907].

<sup>3)</sup> Wir beschäftigen uns selbstverständlich nicht weiter mit dem Kohlensuboxyd.

<sup>4)</sup> Die beiden Klassen werden natürlich Übergänge zeigen.

<sup>5)</sup> Auch vom Diphenylketen sind jetzt Polymere gefunden worden.

Da die einfachen Vertreter beider Klassen einen ähnlichen Unterschied in der Struktur aufweisen, wie die Aldehyde und Ketone, so kann man die erste Klasse von Ketenen als Aldoketene (Aldene), die zweite Klasse als Ketoketene bezeichnen.



Karlsruhe, den 6. März 1908.

**163. C. Harries: Über die Moldispersion des Succindialdehyds.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. März 1908.)

Hr. Brühl war so liebenswürdig, mich darauf aufmerksam zu machen, daß in der Arbeit, welche ich kürzlich gemeinschaftlich mit Paul Hohenemser »Über den monomolekularen Succindialdehyd« publiziert habe<sup>1)</sup>, ein Irrtum in der Berechnung der Moldispersion unterlaufen ist. Dieser Irrtum ist einem Mißverständnis zuzuschreiben, veranlaßt durch die Bezeichnungsweise der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Linie als rot und blau. Mir erscheint nämlich die F-Linie ausgesprochen hellblau, während ich die G'- oder  $\gamma$ -Linie als violett beobachte. Hierdurch war eine Verwechslung der F- und G'-Linie erfolgt, und wir hatten die Moldispersion aus F—C abgeleitet, während sie aus G'—C oder nach Brühl aus  $\alpha$ — $\gamma$  hätte bestimmt werden müssen. Ich habe mich nun beeilt, diese Konstanten nachzuholen und teile im folgenden die betreffenden Korrekturen mit. Gleichzeitig nehme ich Gelegenheit, Hrn. Brühl für das freundliche Interesse, welches er meinen Untersuchungen entgegenbringt, auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

Für den vorliegenden Zweck wurde ein Specimen des monomolekularen Succindialdehyds frisch bereitet und die Konstanten von neuem ermittelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 255 [1908].