

Erhitzen auf höhere Temperatur unter Rückbildung des Ausgangsmaterials den aufgenommenen Chlorwasserstoff langsam wieder abgibt.

0.1875 g (kurze Zeit im Exsiccator getrocknet) Sbst.: 0.0967 g AgCl.

$C_{14}H_{13}O_2N$, HCl. Ber. Cl 13.45. Gef. Cl 12.75.

Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Silber-, Blei- und (bei genügender Konzentration) Calciumnitrat weiße Niederschläge, mit Kupfersulfat eine grünliche krystallinische Fällung.

Kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und geht quantitativ in Tetrahydroacridin über.

Acridin aus Tetrahydroacridin oder Tetrahydroacridin-*m*-carbonsäure.

2 g Ausgangsmaterial wurden mit Bleioxyd gemischt und in der früher beschriebenen Weise in einem langsamen Kohlensäurestrom über Bleioxyd-Bimsstein destilliert. Das Destillat erstarrte schnell strahlig-krystallinisch. Es wurde auf Ton abgepreßt, mit Ligroin gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So erhielten wir es in breiten farblosen Nadeln, die bei 105° schmolzen, in verdünnter Salzsäure gelöst auf Zusatz von Natriumsulfitlösung einen rotbraunen Niederschlag von Acridinsulfit gaben und sich auch bei der Analyse als das erwartete Acridin erwiesen:

0.1298 g Sbst.: 0.4132 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.1492 g Sbst.: 10.8 ccm N (22° , 751 mm).

$C_{13}H_9N$. Ber. C 87.09, H 5.06, N 7.84.

Gef. » 86.82, » 4.86, » 8.10.

377. H. Staudinger und E. Ott:

Über Ketene. 10. Mitteilung¹⁾. Malonsäure-halbchloride, Malonsäure-anhydride und ihre Überführung in Ketene.

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

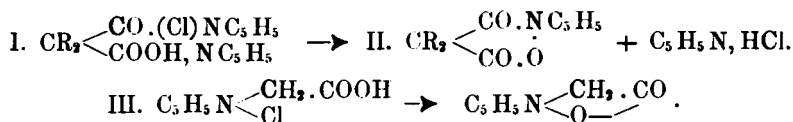
(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Bei Versuchen zu einer besseren Darstellung von Malonylchlorid nahmen wir die Reaktion von Malonsäure (1 Mol.) und Thionylchlorid ($2\frac{1}{2}$ Mol.) in Äther vor; dabei bildete sich nicht das erwartete Dichlorid, sondern das bisher unbekannte Halbchlorid der Malonsäure, ein fester, krystallisierter Körper. Einfacher und glatter erhielten wir danach das Halbchlorid bei Einwirkung von nur

¹⁾ Vorige Mitteilung, diese Berichte **41**, 1493 [1908].

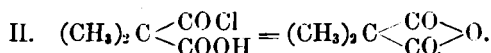
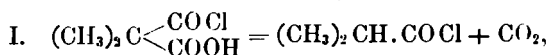
1 Mol. Thionylchlorid auf 1 Mol. Malonsäure in ätherischer Lösung. Nach derselben Methode konnten wir auch aus der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure die bisher unbekanntenen Halbchloride darstellen. Eine intermediäre Bildung dieser Körper ist schon früher von E. Fischer und Dilthey¹⁾ und dann vor kurzem von Einhorn²⁾ angenommen worden.

Die Auffindung der Halbchloride ließ hoffen, zu den bisher unbekanntenen, monomolekularen Anhydriden der Malonsäure zu gelangen. Einmal versuchten wir mit tertiären Basen (Chinolin, Dimethylanilin, Pyridin) Salzsäure abzuspalten. Bei Einwirkung dieser Basen auf Lösungen der Halbchloride bilden sich in der Kälte in der Regel krystallinische Niederschläge, primäre Anlagerungsprodukte von vielleicht folgender Zusammensetzung (Formel I):



Beim Stehen und Erwärmen tritt Zersetzung dieser Produkte ein, bei dem Malonsäurehalbchlorid unter völliger Verschmierung; bei dem Dimethyl- und Diäthylmalonsäure-halbchlorid bilden sich amorphe, stickstoffhaltige Produkte (Formel II), die durch eine der Betainbildung analoge Reaktion aus den primären Produkten entstanden sein können (Formel III). Die so dargestellten Körper werden noch näher untersucht.

Bei dem Dimethylmalonsäure-halbchlorid bot sich ein anderer Weg zur Darstellung des Anhydrids. Beim Erhitzen verliert es nämlich nicht nur Kohlensäure, sondern auch reichlich Salzsäure, und wenn man seine Zersetzung bei möglichst tiefer Temperatur im Vakuum vor sich gehen läßt, so bildet sich nur wenig Isobuttersäurechlorid, hauptsächlich aber, und zwar in einer Ausbeute von 60—75%, Dimethylmalonsäure-anhydrid.



Das Malonsäure-halbchlorid verhält sich analog. Neben einem Zerfall in Acetylchlorid und Kohlensäure tritt eine Abspaltung von Salzsäure ein, die zum Malonsäureanhydrid führen könnte; dies wurde aber nicht erhalten, sondern nur harzige Produkte.

¹⁾ Fischer und Dilthey, Ann. d. Chem. **335**, 337.

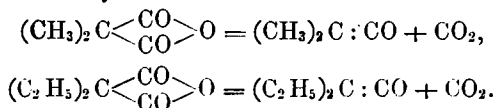
²⁾ Einhorn, Ann. d. Chem. **359**, 150.

Das Diäthylmalonsäure-halbchlorid zerfällt endlich hauptsächlich in Diäthylessigsäure-chlorid und Kohlensäure ohne Bildung des Anhydrids.

Malonsäureanhydride sind vor kurzem von Einhorn¹⁾ dargestellt worden, und zwar ein 12-fach und ein 4-fach molekulares Diäthylmalonsäure-anhydrid und ein 12-fach molekulares Dimethylmalonsäure-anhydrid. Die beiden 12-fach molekularen Anhydride werden aus den entsprechenden Säurechloriden durch Behandeln mit Pyridinlösung erhalten.

Das von Einhorn dargestellte Dimethylmalonsäure-anhydrid ist nach genügender Reinigung in allen Eigenschaften identisch mit dem von uns aus Dimethylmalonsäure-halbchlorid erhaltenen. Beide sind amorphe, nicht umkristallisierbare Körper, die entgegen Einhorn's Angaben in den meisten Lösungsmitteln völlig unlöslich, in einigen unter Zersetzung löslich sind; Molekulargewichtsbestimmungen sind deshalb nicht auszuführen. Die geringen Gefrierpunktsdepressionen, die Einhorn beobachtet hat und die ihn zu der Ansicht führten, einen 12-fach molekularen Körper vor sich zu haben, beruhen auf einer schwer zu entfernenden Verunreinigung seines Anhydrids durch Dimethylmalonsäure²⁾.

Über das Molegewicht läßt sich also beim Dimethylmalonsäure-anhydrid nichts aussagen; wir vermuten, daß die Verhältnisse beim 12-fach molekularen Diäthylmalonsäure-anhydrid ganz ähnliche sind³⁾. Daß polymere Körper vorliegen, ist wegen der physikalischen Eigenschaften nicht ausgeschlossen. Wie monomolekular verhalten sich aber beide Anhydride³⁾ sowohl bei den Reaktionen, die Einhorn studiert hat, als auch bei der von uns aufgefundenen Zersetzung beim Erhitzen; dabei zerfallen sie glatt unter Kohlensäureabspaltung in Ketene: das Dimethylmalonsäure-anhydrid in das Dimethylketen⁴⁾, das Diäthylmalonsäure-anhydrid in das bisher noch unbekannte Diäthylketen:



¹⁾ Einhorn, Ann. d. Chem. **359**, 145; diese Berichte **39**, 1222 [1906].

²⁾ Einhorn, (Ann. d. Chem. **359**, 167) gibt an, daß beim Erhitzen des Diäthylmalonsäureanhydrids in Benzollösung u. a. Diäthylessigsäureanhydrid entsteht. Dies ist nur möglich, wenn Diäthylmalonsäure zugegen ist; es lagert sich dann die durch Kohlensäureabspaltung aus der Malonsäure entstehende Essigsäure an das aus dem Anhydrid gebildete Ketene an.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CO} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{COOH} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
vergl. H. von Diesbach, Dissertation, München 1907, 76.

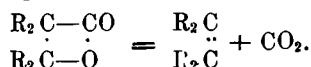
³⁾ Mit dem Verhalten des tetramolekularen Diäthylmalonsäureanhydrids beim Erhitzen haben wir uns noch nicht beschäftigt.

⁴⁾ Staudinger und Klever, diese Berichte **39**, 968 [1906].

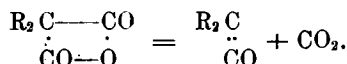
Ein Zerfall von Säureanhydriden unter Abspaltung von Kohlensäure ist noch wenig beobachtet; auch die Anhydride der Säuren, die leicht Kohlensäure verlieren, sind wie deren Ester beim Erhitzen recht beständig¹⁾. Ketone, die nach folgender allgemeiner Formel entstehen müßten, können in der Regel nicht erhalten werden²⁾:



Daß gerade die Malonsäureanhydride so unbeständig sind, beruht darauf, daß sie einen β -Lactonring enthalten. β -Lactone zerfallen, wie früher von Einhorn³⁾ und kürzlich von dem einen von uns⁴⁾ an mehreren Beispielen gezeigt wurde, sehr leicht in Kohlensäure und ungesättigte Verbindungen

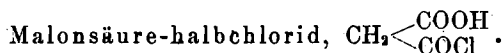


Analog verläuft die Zersetzung der Malonsäureanhydride; man hat so eine allgemeine Methode zur Darstellung der Ketene, eine Methode, deren Ausarbeitung Hr. Prof. J. Thiele angeregt hat⁵⁾:



Wir sind damit beschäftigt, weitere Anhydride der Malonsäure darzustellen und ihre Zersetzung zu untersuchen.

Experimenteller Teil.



10 g Malonsäure (1 Mol.) und 12 g Thionylchlorid werden nach Zusatz von 30 g absolutem Äther 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht; allmählich tritt unter Braunfärbung Lösung ein. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Halbchlorid aus der schmierigen Krystallmasse mit einer Mischung von ca. 1 Volumteil Chloroform und 2 Teilen Petroläther mehrmals heiß extrahiert. Beim Abkühlen in Kältemischung krystallisiert es in schwach gelb gefärbten Nadelchen aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus dem-

¹⁾ Über den Zerfall von Diphenylessigsäureanhydrid unter Kohlensäureabspaltung vergl. Staudinger, diese Berichte **39**, 3067 [1906].

²⁾ So z. B. das Triphenylessigsäureanhydrid (Schmp. 180—181°) aus Benzol im Gegensatz zur Triphenylessigsäure; darüber wie über andere Anhydride gedenke ich später zu berichten. H. Staudinger.

³⁾ Einhorn, diese Berichte **16**, 2211 u. a. [1883].

⁴⁾ Staudinger, diese Berichte **41**, 1355 [1908].

⁵⁾ Für diese Anregung bin ich Hrn. Prof. J. Thiele zu großem Dank verpflichtet. H. Staudinger.

selben Lösungsmittel oder aus Schwefelkohlenstoff leicht zu reinigen sind. Schmp. 65° unscharf unter Zersetzung. In Äther, Benzol, Chloroform ist das Halbchlorid leicht löslich, in Petroläther, Schwefelkohlenstoff auch in der Hitze sehr schwer.

0.2085 g Sbst.: 0.2261 g CO_2 , 0.0531 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 29.39, H 2.47.

Gef. » 29.57, » 2.85.

Das Halbchlorid ist sehr empfindlich gegen Wasserdampf. Mit Anilin entsteht die Malon-anilidsäure (Schmp. 132°)¹⁾, die durch Überführen in Acetanilid charakterisiert wurde. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Halbchlorid allmählich unter Bildung grün gefärbter, harziger Massen; beim Erhitzen spalten sich Kohlensäure und Salzsäure ab, es destilliert Acetylchlorid über, und zurück bleibt eine dunkle, harzige Masse. Dabei hat sich entweder primär Malonsäureanhydrid gebildet, und dieses ist in Kohlensäure und Keten, resp. dessen harzige Polymerisationsprodukte²⁾ zerfallen, oder die Salzsäureabspaltung findet derart statt, daß die Wasserstoffatome des Methylens mit dem Chlor in Reaktion treten.

Der leichte Zerfall des Malonsäure-halbchlorids erklärt die schlechten Ausbeuten bei der Darstellung des Malonylchlorids³⁾, da dabei eine primäre Bildung von Halbchlorid angenommen werden muß.

Dimethylmalonsäure-halbchlorid.

13 g Dimethylmalonsäure (1 Mol.) und 13 g Thionylchlorid ($1\frac{1}{10}$ Mol.) werden mit 30 g absolutem Äther 4—5 Stdn. gekocht. Dabei tritt fast völlige Lösung ein. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum wird in heißem Petroläther aufgenommen, $3\frac{1}{2}$ g unangegriffene Säure bleiben zurück; aus dem Petroläther erhält man 10 g rohes Halbchlorid, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel zu reinigen ist. Es krystallisiert in kompakten Krystallen, die unscharf bei $64\text{--}65^{\circ}$ unter beginnender Zersetzung schmelzen. Das Halbchlorid der Dimethylmalonsäure hat einen eigentümlichen Geruch, der an die Polymeren des Dimethylketens erinnert.

0.2015 g Sbst.: 0.2952 g CO_2 , 0.0891 g H_2O . — 0.2220 g Sbst.: 0.3247 g CO_2 , 0.0974 g H_2O .

¹⁾ M. Freund, diese Berichte 17, 136 [1884]; vergl. auch Dieckmann, diese Berichte 33, 2005 [1900].

²⁾ Auch bei Versuchen im Vakuum ließ sich die Bildung von Keten nicht nachweisen.

³⁾ Auger, Ann. d. Chem. 22, 347; Ascher, diese Berichte 30, 1023 [1897].

$C_5H_7O_2Cl$. Ber. C 39.87, H 4.69.
Gef. » 39.95, 39.89, » 4.95, 4.91.

Diäthylmalonsäure-halbchlorid.

Die Lösung von 16 g Diäthylmalonsäure und 12 g Thionylchlorid in 16 g absolutem Äther wird 2 Stdn. gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Zurück bleibt ein Öl, das sich in Petroläther wie in den übrigen organischen Lösungsmitteln sehr leicht auflöst; ein kristallisiertes Produkt konnte weder aus dem rohen, öligen Halbchlorid, noch aus seinen Lösungen erhalten werden. Daß aber in dem Reaktionsprodukt im wesentlichen das gesuchte Halbchlorid vorliegt, wurde durch Überführung in die Diäthylmalon-anilidsäure nachgewiesen. Dieses Halbanilid wurde zur Trennung von etwas Diäthylmalonsäure-dianilid (0.3 g, herrührend von Diäthylmalonylchlorid) in Sodalösung aufgenommen, und das anfangs ölige Produkt aus kaltem, wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt sehr unscharf zwischen 87° und 90° unter beginnender Zersetzung. Beim Schmelzen entsteht Diäthylacetanilid, Schmp. 128° ¹⁾.

0.1116 g Sbst.: 0.2708 g CO_2 , 0.0766 g H_2O .

$C_{13}H_{17}O_3N$. Ber. C 66.33, H 7.28.

Gef. » 66.18, » 7.68.

Das rohe Diäthylmalonsäure-halbchlorid liefert beim Erhitzen im Vakuum neben höher siedenden, noch nicht untersuchten Produkten Diäthylelessigsäure-chlorid. Auch bei sehr langem Erhitzen auf 56° (Acetondampf) konnte Diäthylmalonsäure-anhydrid nicht erhalten werden.

Dimethylmalonsäure-anhydrid.

Das Anhydrid entsteht beim vorsichtigen Erhitzen des Halbchlorids über seinen Schmelzpunkt. Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn man die Zersetzung bei möglichst tiefer Temperatur und im Vakuum bei 12 mm vornimmt. Absolutes Vakuum anzuwenden ist nicht vorteilhaft, da dabei das Halbchlorid zum Teil unverändert destilliert.

In einem Reagensglas werden 26 g Halbchlorid 45 Stunden lang auf den Schmelzpunkt (Bad von Methylnalkoholdampf) erhitzt, und durch fortwährendes Evakuieren der Chlorwasserstoff entfernt. Die flüssige Masse wird unter anfänglich sichtbarer Gasentwicklung breiig und geht schließlich in einen festen, gelblichen Körper über. Ausbeute 14.5 g = 76% der Theorie.

¹⁾ M. Freund und P. Herrmann, diese Berichte 23, 191 [1890], geben den Schmelzpunkt 124° an.

Dieses rohe Anhydrid vom Schmp. 130—135° ist noch stark durch Halbchlorid und event. durch Dimethylmalonsäure verunreinigt¹⁾; es wird nur sehr schwer, und erst durch 24-stündiges Extrahieren mit Äther und dann durch 4-stündiges Extrahieren mit Benzol davon befreit. Das so erhaltene, noch immer nicht ganz reine Produkt, Schmp. 153—158°, wird 3 Stunden im Vakuum im Toluolbad und 12 Stunden im Xylolbad erhitzt, und so ein reines Anhydrid als schwach graues Pulver erhalten; dieses zersetzt sich beim raschen Erhitzen stürmisch bei 170—175°, beim langsamen Erhitzen allmählich schon bei 163—165° in Kohlensäure, Dimethylketen und dessen Polymere, die als Flüssigkeit zurückbleiben.

0.2012 g Sbst.: 0.3856 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 0.2332 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₅H₆O₂. Ber. C 52.61, H 5.30.
Gef. » 52.27, 52.29, » 5.70, 5.84.

Über die allmähliche Reinigung des Anhydrids geben folgende Analysenresultate für Kohlenstoff Aufschluß (die Differenzen beim Wasserstoff sind gering):

	Gef. % C	Differenz
Rohprodukt vom Schmp. 130—135° . . .	48.76	— 3.85
» » » 153—158° . . .	50.76	— 1.85
» » » 165—168° . . .	51.78	— 0.83
Reines Produkt » » 170—175° . . .	52.27	— 0.34
» » » » 170—175° . . .	52.39	— 0.22.

Das reine Anhydrid ist völlig unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Ameisensäure, Benzol, Toluol, Chloroform, Äther, Äthylenbromid und Nitrobenzol. Beim Erwärmen mit Benzol wird es als Gallerte suspendiert, ohne daß Lösung eintritt. Beim Kochen mit Äthylenbromid tritt langsam, sehr schnell dagegen beim Kochen mit Nitrobenzol, ebenso mit Essigsäureanhydrid und Chinolin, Lösung ein, indem sich das Anhydrid unter Kohlensäureabspaltung zersetzt.

Nach Einhorn dargestelltes dimethylmalonsäurehaltiges Dimethylmalonsäureanhydrid vom Schmp. 140—145° wurde einer gleichen Behandlung unterzogen und so ein Präparat erhalten, das mit vorstehend beschriebenem in allen Stücken identisch ist.

¹⁾ Diese unreinen Anhydride sind, wie unreine nach Einhorn dargestellte Anhydride, in Benzol zum Teil löslich; vielleicht liegen Anhydridchloride, Anhydridsäuren vor, die erst allmählich in Anhydride und Säuren zerlegt werden.

Darstellung von Dimethylketen.

Zur Darstellung von Dimethylketen wurde ein Fraktionierkolben mit mehreren hinter einander geschalteten Vorlagen verbunden, wobei wir auf -30° gekühlte Schlangenkühler zwischen die einzelnen Vorlagen schalteten, um möglichst vollkommene Fraktionierung zu erreichen. Der vorher mit Wasserstoff gefüllte Apparat wurde während der ganzen Versuchsdauer auf 12 mm Druck evakuiert.

Erhitzt man in dem Fraktionierkolben Dimethylmalonsäureanhydrid, so zersetzt es sich, ohne daß die ganze Masse schmilzt, bei $160-180^{\circ}$ je nach der Reinheit des Präparats; bei Anwendung von 9 g Anhydrid war die Versuchsdauer 3 Stunden. Im Kolben blieb ein geringer Rückstand, in der ersten, nur mit Kältemischung gekühlten Vorlage kondensiert sich nur sehr wenig Flüssigkeit: Polymere des Dimethylketens und eventuell Isobuttersäureanhydrid, das von Verunreinigungen des Anhydrids durch Dimethylmalonsäure berührt¹⁾.

In der zweiten Vorlage wird durch Abkühlen auf -80° das Dimethylketen vollständig verdichtet; es wird durch nochmalige Destillation im Vakuum völlig rein erhalten, wobei man zweckmäßig Gummiverbindung zwischen den Vorlagen vermeidet.

Statt Dimethylmalonsäureanhydrid kann man auch unter denselben Bedingungen Dimethylmalonsäurehalbchlorid direkt zur Ketendarstellung verwenden; nur muß man die Temperatur sehr langsam von 65° auf 180° steigern. Versuchsdauer bei Anwendung von 11 g 6 Stunden. Die zwei Reaktionen, die Zersetzung des Halbchlorids in Anhydrid, resp. Isobuttersäurechlorid und die Bildung des Ketens, gehen allmählich in einander über, da sehr unreines Anhydrid sich schon bei tiefer Temperatur ($110-120^{\circ}$) zu zersetzen beginnt²⁾. In der ersten, mit Kältemischung gekühlten Vorlage befinden sich Isobuttersäurechlorid und eventuell Polymere des Ketens (5.3 g). In der zweiten, mit Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlage Dimethylketen.

Dimethylketen.

Das aus dem Dimethylmalonsäureanhydrid erhaltene Dimethylketen stimmt in seinen Eigenschaften mit dem aus Bromisobuttersäurebromid und Zink dargestellten überein³⁾. Nur war unser Prä-

¹⁾ Nach Einhorn dargestelltes, nicht weiter gereinigtes Anhydrid gibt mehr oder weniger vollständig Isobuttersäureanhydrid.

²⁾ Es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß sich das Dimethylmalonsäurehalbchlorid nur in Anhydrid und Salzsäure spaltet, und daß sich diese Salzsäure an Keten unter Bildung von Isobuttersäurechlorid anlagert.

³⁾ Staudinger und Klever, diese Berichte **39**, 908 [1906]; H. W. Klever, Dissertation, Straßburg 1907.

parat beständiger als das frühere, da wir bei der Reindarstellung Gummiverbindungen vermieden. So fing bei Zimmertemperatur nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde die Polymerisation unter Ausscheiden des festen Cyclobutanderivats an, und erst nach zwei Tagen war die gelbe Farbe des Ketens völlig verschwunden. Bei gewöhnlichem Druck destilliert es zum großen Teil unzersetzt (Sdp. 34°); auch bei der Temperatur der flüssigen Luft ist das Keten noch schwach gelb gefärbt; bei ihrem Schmelzpunkt (—97.5°) werden die Krystalle dunkler gelb.

Schmelz- und Siedepunkt des Dimethylketens wurden mit Konstantan-Eisen-Thermoelement bestimmt; das Nähere ergibt sich aus folgender Tabelle. Bei den ganzen Arbeiten ist, wie schon früher erwähnt, wegen der Empfindlichkeit des Dimethylketens gegen Sauerstoff, dieser völlig auszuschließen.

Schmelzpunkt des Äthers	(—) 15.0 Millivolt	—112.6 ⁰¹⁾
Schmelzpunkt des Dimethylketens	(—) 13.0 »	— 97.5°
Schmelzpunkt des Quecksilbers	(—) 4.8 Millivolt	— 38.84°
Siedepunkt des Dimethylketens bei 12 mm Druck	(—) 6.0 »	— 48.5°
Siedepunkt des Äthers bei 750 mm	(+) 4.0 Millivolt	+ 34.6°
Siedepunkt des Dimethylketens bei 750 mm Druck (Badtemperatur 50°)	(+) 3.95 »	+ 34°

Die Reinheit des erhaltenen Dimethylketens, die bei der ersten Darstellung wegen der leichten Polymerisation nicht durch eine Analyse kontrolliert werden konnte, bestätigten wir in derselben Weise, wie die Reinheit des einfachen Ketens nachgewiesen wurde²⁾. Wir leiteten Dimethylketen-Dampf in ein glühendes Verbrennungsrohr und bestimmten das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff; nur mußten wir hier sorgfältig gereinigten Stickstoff verwenden, um das Keten aus einem auf 0° abgekühlten U-Rohr in das Verbrennungsrohr überzutreiben.

0.7034 g CO₂, 0.2185 g H₂O. — 0.4706 g CO₂, 0.1480 g H₂O.

C₄H₆O. Ber. C:H = 12:1.5. Gef. C:H = 12:1.529, 12:1.548.

Diäthylketen.

Das Diäthylmalonsäure-anhydrid wurde nach der Angabe von Einhorn dargestellt, möglichst schnell über Phosphorpentoxyd getrocknet und so zur Ketendarstellung verwandt. Erhitzt man es wie das Dimethylmalonsäureanhydrid während 4 Stunden sehr langsam

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte **32**, 1821 [1899].

²⁾ H. Staudinger und H. W. Klever, diese Berichte **41**, 594 [1908].

von 81° auf 100°, zuletzt bis 180°, so zersetzt es sich, ohne völlig zu schmelzen und ohne einen beträchtlichen Rückstand zu hinterlassen. In der ersten, nicht gekühlten Vorlage scheidet sich wenig Flüssigkeit ab: ein Gemisch von Diäthyllessigsäure-anhydrid und wahrscheinlich Polymeren des Diäthylketens. In der zweiten, mit Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlage kondensiert sich das Diäthylketen, das durch Destillation in eine dritte Vorlage rein erhalten wurde.

Das bisher unbekannte Diäthylketen ist etwas dunkler gelb als das Dimethylketen gefärbt. In flüssiger Luft erstarrt es zu einer schwach gelben Krystallmasse; es siedet völlig unzersetzt bei 91—92° (749 mm). Die Analyse wurde wie die des Dimethylketens durch Übertreiben von Diäthylketen-Dampf mittels Stickstoff in ein glühendes Verbrennungsrohr ausgeführt. Das U-Rohr mit Diäthylketen wurde zu diesem Zweck auf 50—60° erwärmt.

0.2761 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.3055 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₆H₁₀O. Ber. C : H = 12 : 1.666. Gef. C : H = 12 : 1.715, 12 : 1.676.

Ferner wurde das Diäthylketen zur Charakterisierung in Diäthyllessigsäure-anilid (Schmp. 128° aus Alkohol) übergeführt. Es ist bedeutend beständiger als das Dimethylketen, noch nach einem Monat ist ca. die Hälfte nicht polymerisiert, wie durch Überführung des unveränderten Ketens in Anilid nachgewiesen wurde. Mit Sauerstoff reagiert es wie das Dimethylketen. Die weitere Untersuchung des Diäthylketens ist im Gang.

378. H. Staudinger: Umwandlung der Carbonsäuren in ihre Aldehyde.

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

(Eingegangen am 15. Juni 1905.)

Der von G. Merling zu diesem Thema angekündigte Vortrag¹⁾ veranlaßt mich, kurz einige noch in den Anfängen stehende Versuche zu skizzieren, die ich in dieser Richtung unternommen habe und mit deren Ausarbeitung ich beschäftigt bin. Bekanntlich gelingt die Überführung der Carboxylgruppe in die Aldehydgruppe nur in einzelnen Fällen²⁾. Ließen sich Säurechloride (-bromide) in die entsprechenden Grignardschen Verbindungen überführen, so hätte man eine all-

¹⁾ Vgl. S. 2064 dieses Heftes. Red.

²⁾ F. Henle, diese Berichte **35**, 3089 [1902]