

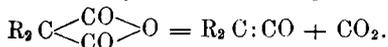
693. H. Staudinger und St. Bereza: Über Ketene.

11. Mitteilung: Neue Bildungsweisen des Kohlensuboxyds.

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

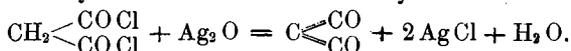
(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

In der vorigen Mitteilung¹⁾ beschrieb der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Ott eine neue Darstellung des Dimethyl- und Diäthylketens durch Zersetzung des Dimethyl- und Diäthylmalonsäureanhydrids. Dabei wurde die Vermutung ausgesprochen, daß sich allgemein aus Malonsäureanhydriden Ketene gewinnen lassen:



Bisherige Versuche, das Malonsäureanhydrid z. B. aus dem Malonsäurehalbchlorid darzustellen¹⁾, waren vergeblich. Wir versuchten deshalb auf anderem Wege seine Darstellung, eventl. hofften wir, seine intermediäre Bildung durch Auftreten von Keten nachweisen zu können.

Einmal ließen wir auf Malonylchlorid Oxyde, wie Silberoxyd, Bleioxyd, einwirken, in der Hoffnung, durch Austausch von Chlor gegen Sauerstoff Anhydrid zu bekommen. Ferner untersuchten wir die Einwirkung von malonsaurem Silber und, da diese sehr träge verläuft, auch die von oxalsaurem Silber auf Malonylchlorid, im letzten Fall, um ein gemischtes Malonsäure-oxalsäure-anhydrid darzustellen, das sehr leicht in Malonsäureanhydrid zerfallen müßte. In allen Fällen reagieren die Körper in der Kälte bei Gegenwart von Äther nur langsam, lebhaft dagegen in kochendem Essigester. Dabei entweicht nicht das erwartete Keten, sondern Kohlensuboxyd. Dieses kann sich einmal aus dem Malonsäureanhydrid gebildet haben dadurch, daß letzteres nicht in Keten und CO₂, sondern in Kohlensuboxyd und H₂O zerfallen ist; oder aber — und dies ist bei der leichten Zersetzung des Malonylchlorids unter Salzsäure-Abspaltung das wahrscheinlichere — können die angewandten Oxyde und Silbersalze als Salzsäure abspaltende Mittel gewirkt haben, und so kann sich das Suboxyd direkt aus dem Malonylchlorid bilden²⁾, z. B.:



Bei dieser Formulierung der Reaktion erscheint es merkwürdig, daß Suboxyd neben Wasser entstehen soll — aber einmal erklärt sich dies durch seine Flüchtigkeit, dann dadurch, daß Suboxyd nur ver-

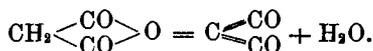
¹⁾ Diese Berichte 41, 2209 [1908].

²⁾ Mit tertiären organischen Basen, wie Chinolin, tritt auch Salzsäure-Abspaltung ein, Kohlensuboxyd erhält man, wahrscheinlich infolge seiner Polymerisation, nicht.

hältnismäßig langsam mit Wasser reagiert; so kann z. B. Suboxyd aus einer verdünnten, mit wenig Wasser versetzten ätherischen Lösung z. T. unverändert abdestilliert werden.

Da die erste Versuchsreihe über das Verhalten des Malonsäureanhydrids keinen sicheren Aufschluß gab, untersuchten wir die Einwirkung von Säurechloriden auf malonsaures Silber. Die Reaktion tritt auch hier in den meisten Fällen in der Kälte nur sehr langsam ein, beim Erhitzen bildet sich als Reaktionsprodukt auch hier kein Keten, sondern Kohlensuboxyd; allerdings war dies nur in sehr geringen Mengen nachweisbar, und wohl deshalb, weil ein Hauptteil desselben durch sekundäre Nebenreaktionen zerstört wird. Aber hier kann sich das Suboxyd nur aus Malonsäureanhydrid, resp. einem gemischten Anhydrid gebildet haben.

Danach verhält sich das Malonsäureanhydrid anders als die disubstituierten Malonsäureanhydride; es zerfällt nicht in Keten und Kohlensäure, sondern nach folgender Gleichung, wobei man annehmen kann, daß ein weiteres Molekül Anhydrid wasserentziehend wirkt und in Malonsäure übergeht. Das Anhydrid zeigt aber wie die Malonsäure, deren Ester und Chlorid die gleiche Tendenz in Suboxyd überzugehen:



So erklärt sich auch der scheinbar merkwürdige Zerfall des von Diels¹⁾ aus Ameisensäure und Kohlensuboxyd erhaltenen Reaktionsproduktes. Wie alle Ketene, so lagert sich auch Kohlensuboxyd an Säuren unter Bildung gemischter Anhydride an²⁾, und dieses gemischte Ameisen-malonsäure-anhydrid, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OCH} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OCH} \end{array} \right\rangle$, zersetzt sich beim Erhitzen in die Zerfallsprodukte des Ameisensäureanhydrids: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ und die des Malonsäureanhydrids: $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; das entstehende Wasser bildet mit noch unverändertem Anhydrid Ameisensäure und Malonsäure, welche letztere weiter in Essigsäure und Kohlen-säure zerfällt.

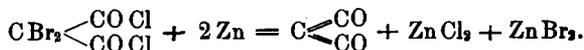
Während die angeführten Reaktionen sich nicht zur Darstellung von Suboxyd eignen, kann man auf folgendem anderen Wege gute Ausbeuten an Suboxyd erhalten.

Die leicht zugängliche Dibrom-malonsäure läßt sich nämlich fast quantitativ in ihr Chlorid überführen, und dieses bildet beim Behandeln mit Zink in ätherischer oder Essigester-Lösung, also auf

¹⁾ O. Diels und L. Lalin, diese Berichte 41, 3426 [1908].

²⁾ Staudinger, Ann. d. Chem. 356, 59.

auf dem Wege, wie sonst Ketene darzustellen sind, Kohlenoxyd und zwar in 50—80% Ausbeute:



Zum Schluß möchten wir noch anführen, daß wir die oben skizzierten Versuche zur Darstellung von Malonsäureanhydrid auch auf substituierte Malonsäuren ausgedehnt haben, ohne jedoch die erwarteten Anhydride zu erhalten. Beim Erhitzen von Dimethylmalonylchlorid mit Silberoxyd oder Silberoxalat entsteht sofort das Zerfallsprodukt des Anhydrids, das Dimethylketen, aber nur in sehr geringer Menge. — Die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Malonylchlorid.

Nach Versuchen von Staudinger und Ott¹⁾ entsteht aus Malonsäure und Thionylchlorid primär das sehr zersetzliche Malonsäurehalbchlorid; es war deshalb geboten, die Darstellung des Dichlorids bei möglichst tiefer Temperatur vorzunehmen. 50 g Malonsäure und 160 g Thionylchlorid (statt 120 g) werden 2 Tage auf 40° erhitzt, wobei die Malonsäure in Lösung geht. Dann wird zum Beenden der Reaktion noch 6 Stunden auf 60° erhitzt und danach die bräunliche Flüssigkeit im Vakuum destilliert; Ausbeute ca. 50 g Malonylchlorid = 70% der Theorie. Im Kolben bleibt nur ein geringer brauner Rückstand, der wahrscheinlich mit den Zersetzungsprodukten des Malonsäurehalbchlorids identisch ist. Diese treten weit reichlicher auf, wenn man weniger als die oben erwähnte Menge von Thionylchlorid anwendet — z. B. beim Arbeiten nach der bisherigen Methode²⁾ —, und die Ausbeute an Malonylchlorid ist dementsprechend geringer.

Kohlenoxyd aus malonsaurem Silber resp. Malonylchlorid.

Die folgenden Versuche wurden derart vorgenommen, daß die Komponenten in einem Kolben unter Rühren zur Reaktion gebracht wurden, unter Durchleiten von Kohlenoxyd das entstehende Suboxyd, das einen Kühler zum Zurückhalten von eventl. Säurechloriddämpfen passiert hatte, in eine ätherische Anilinlösung eingeleitet und so die Ausbeute durch Überführen in Malonanilid bestimmt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2209 [1908].

²⁾ Ascher, diese Berichte 80, 1023 [1897]; Anger, Ann. chem.-phys. [6] 23, 347.

Silberoxyd, Bleioxyd, je 1 Mol., wirken auf Malonylchlorid in ätherischer Lösung nur sehr langsam ein, Zinkoxyd weit besser, beim Kochen damit entstehn 5.5 % C_2O_3 . In Essigesterlösung reagieren auch die erstgenannten Oxyde leicht mit dem Chlorid; z. B. bilden sich beim Erhitzen von Malonylchlorid mit Silberoxyd 6.3 % Suboxyd. Auf oxalsaures Silber, hauptsächlich aber auf malonsaures Silber wirkt Malonylchlorid in Äther sehr langsam ein, in kochender Essigesterlösung dagegen lebhaft. Bei Anwendung von oxalsaurem Silber wurden 10.5 %, von malonsaurem Silber 5.7 % erhalten.

Säurechloride endlich treten mit malonsaurem Silber in der Regel sehr langsam in Reaktion. In ätherischer Lösung reagiert nur Acetylchlorid einigermäßen lebhaft; es bildet sich ein öliges Produkt von den Eigenschaften eines Essigsäure-malonsäure-anhydrids, das wohl mit dem von O. Diels und L. Lalin¹⁾ aus Suboxyd und Essigsäure erhaltenen identisch ist. Beim längerem Stehen von malonsaurem Silber mit einer ätherischen Lösung von Oxalylchlorid bildet sich Malonylchlorid, welches dadurch entstanden sein kann, daß primär Malonsäureanhydrid in Kohlensuboxyd und Wasser zerfällt, letzteres einen Teil des Oxalylchlorids zersetzt und die so gebildete Salzsäure dann mit dem Suboxyd reagiert.

Die Bildung von Kohlensuboxyd aus malonsaurem Silber und Säurechloriden kann man nur bei Anwendung solcher Säurechloride nachweisen, die mit Wasser langsam reagieren, und zwar am besten, wenn man eine Mischung von Silbersalz und z. B. Zimtsäurechlorid vorsichtig erwärmt. Aber auch hier entstehn nur 1—2 % der Theorie Suboxyd. In diesem, wie in allen oben genannten Fällen sind die schlechten Ausbeuten an Suboxyd einmal dadurch zu erklären, daß bei den Reaktionstemperaturen das Suboxyd teilweise durch Polymerisation zerstört wird, hauptsächlich aber dadurch, daß das bei der Reaktion gebildete Wasser resp. die Malonsäure und deren Zersetzungsprodukt, die Essigsäure, auf noch unzersetztes Säurechlorid einwirkt, wodurch die hauptsächlich am Schluß der Reaktionen stark eintretende Salzsäure-Entwicklung zu erklären ist.

Dibrom-malonylchlorid.

Dibrommalonsäure wurde nach dem Conradschen Verfahren²⁾ dargestellt. Sie kann durch Behandeln mit einer Petrolätherlösung von Thionylchlorid, von dem sie nur langsam angegriffen wird, von dem sonst nur schwer zu entfernenden Wasser befreit werden. —

¹⁾ O. Diels und L. Lalin, diese Berichte **41**, 3426 [1908].

²⁾ Conrad und Reinbach, diese Berichte **35**, 1817 [1902].

Eine Lösung von 130 g dieser Säure (1 Mol.) in 400 ccm absolutem Äther wird zu 230 g Phosphorpentachlorid (1 Mol. = 204 g) so schnell zufließen gelassen, daß nur schwache Reaktion eintritt; nach 2-stündigem Kochen wird der Äther abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum von Phosphoroxychlorid befreit und dann destilliert, wobei zwischen 70° und 80° bei 15 mm Druck die Hauptmenge des Chlorids, 144 g (ber. 150 g), übergeht. Es ist nach nochmaliger Destillation, wobei der Vorlauf sorgfältig abgetrennt wird, zur Suboxyd-Darstellung genügend rein. Ganz reines Dibrommalonylchlorid erhält man durch nochmalige Destillation der höchstsiedenden Anteile. Sdp. 75—77° bei 15 mm Druck. Es ist ein farbloses Öl, des bei Zimmer-temperatur zu farblosen Krystallen erstarrt.

0.2636 g Sbst.: 0.1188 g CO₂, 0.0052 g H₂O. — 0.3488 g Sbst.: 0.1574 g CO₂, 0.0072 g H₂O.

C₃O₂Cl₂Br₂. Ber. C 12.04, H —.
Gef. » 12.29, 12.30, » 0.22, 0.23.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Chlorid durch Versetzung seiner ätherischen Lösung mit Anilin in Dibrom-malonsäureanilid übergeführt. Dieses wird aus Methylalkohol in kompakten Krystallen vom Schmp. 143—144° erhalten.

0.3328 g Sbst.: 20.3 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₂Br₂. Ber. N 6.80. Gef N 7.16.

Darstellung von Kohlensuboxyd.

Dibrommalonylchlorid reagiert sowohl in ätherischer wie in Essigesterlösung schon ohne Erwärmen sehr heftig mit Zinkspänen unter Bildung von Kohlensuboxyd. In einem Literkolben wird zu 20 g Zinkspänen eine Lösung von 30 g Chlorid in 300 ccm absolutem Äther durch einen Tropftrichter so schnell zulaufen gelassen, daß ständig die Flüssigkeit heftig siedet. Die mit dem Äther entweichenden Suboxyd-Dämpfe werden durch einen Kühler kondensiert und in mit Kältemischung gekühlten Vorlagen aufgefangen. Zur Ausbeutebestimmung werden letztere mit einer ätherischen Anilininlösung beschickt, und so das Suboxyd in Malonanilid übergeführt. Menge des Malonanilids 21 g, entsprechend ca. 80% Suboxyd. Im Kolben bleibt ein dunkelbrauner Rückstand: Polymere des Suboxyd.

Die Versuche in Essigesterlösung werden in derselben Weise ausgeführt und zwar mit Lösungen von 30 g Chlorid in 250 ccm reinem Essigester. Die Ausbeuten sind hier geringer, ca. 40—50%, wohl infolge der größeren Polymerisation des Kohlensuboxyds bei der höheren Reaktionstemperatur. Durch Abdestillieren läßt sich das leicht flüchtige Suboxyd aus der ätherischen Lösung nur schwer, aus der Essigesterlösung dagegen leicht gewinnen.