

Ausbeuten. E. Keiser¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Aceton-Dampf auf Magnesium ein Produkt, das nach seinen Angaben Magnesiumallylenid enthielt, da es mit Wasser Allylen entwickelt. Die von Keiser erzielten Ausbeuten an Silberallylenid aus 10 g Reaktionsprodukt waren 0.7 g gegen 3.2 g, welche ich aus dem Reaktionsprodukt des Acetylens und Magnesiums durchschnittlich erhielt.

Zum Schluß bemerke ich noch, daß man durch Einwirkung von verschiedenen Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und auch durch Erhitzen von Holzkohle mit metallischem Magnesium Produkte erhalten kann, die von Wasser zersetzt werden unter Entwicklung von Acetylen und Allylen. Diese Reaktionen werden zur Zeit näher studiert.

Organisches Laboratorium des Prof. Dr. Boh. Rayman, Prag, Böhmisches Universität.

**607. H. Staudinger und J. Kubinsky: Über Ketene.
12. Mitteilung²⁾: Zur Darstellung des Ketens.**

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1909.)

In einer mit H. W. Klever ausgeführten Untersuchung³⁾ wurde gezeigt, daß man Keten durch Behandeln von Brom-acetyl bromid in Äther- oder Essigesterlösung mit Zinkspänen herstellen kann, daß dagegen aus Chloracetylchlorid kein Keten zu erhalten ist. Es interessierte uns zu erfahren, ob das Chloratom der CH_2Cl - oder das der COCl -Gruppe die geringe Reaktionsfähigkeit dieser letzten Verbindung verursahe. Wir verglichen deshalb folgende vier Säurehalogenide in Äther- oder Essigesterlösung in ihrem Verhalten gegen Zinkspäne:



Nur Bromacetyl bromid gab dabei größere Ausbeuten an Keten (7—13%), Bromacetylchlorid viel geringere (3—4%), die beiden letzten Verbindungen lieferten dagegen gar kein Keten.

Die Versuche zeigen einmal die schon oft beobachtete größere Reaktionsfähigkeit der Bromverbindung im Gegensatz zur Chlor-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **18**, 328 [1896].

²⁾ 11. Mitteilung, diese Berichte **41**, 4461 [1908].

³⁾ 6. Mitteilung über Ketene, diese Berichte **41**, 594 [1908].

verbindung, dann, daß hauptsächlich das Chlor der CH_2Cl -Gruppe so fest gebunden ist, daß es nicht angegriffen wird. Wenn also zur Darstellung eines neuen Ketens das α -bromierte Säurebromid nicht zu erhalten ist, so wird das α -bromierte Säurechlorid stets geeigneter sein, als das α -chlorierte Säurebromid.

Daß das Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid¹⁾ unter Bedingungen leicht in Reaktion tritt, unter denen Chlor-essigsäurechlorid nicht angegriffen wird, beruht auf der Auflockerung des α -Chloratoms durch zwei Phenylgruppen, gerade so wie dies bei dem Diphenyl- und Triphenylchlormethan im Vergleich zum Chlormethan der Fall ist.

Die Versuche wurden derart angestellt, daß Äther- oder Essigesterlösungen der betreffenden Säurehalogenide — und zwar je 50 g in 250 ccm Äther oder 200 ccm Essigester —, zu Zinkspänen (50 g) allmählich zulaufen gelassen wurden und das entstehende Keten mit dem Lösungsmittel abdestilliert wurde. Das Einleiten der Reaktion machte oft Schwierigkeiten; es wurde deshalb anfangs ein Tropfen Wasser zugesetzt, oder etwas Diphenylchloroessigsäurechlorid mit dem Zink zur Reaktion gebracht. Die so angeätzten Späne reagieren dann heftig mit den Bromacetylchloridlösungen, etwas schwächer mit dem Bromacetylchlorid; gar nicht, oder nur sehr schwach mit Chloracetylchlorid oder Chloracetylbromid. Das überdestillierte Keten wurde in mit Anilin beschickten Vorlagen aufgefangen und als Acetanilid bestimmt.

Da infolge einer nachträglichen Nebenreaktion je nach den Bedingungen mehr oder weniger große Mengen Halogenwasserstoff sich bilden, der sich mit dem Keten in der Vorlage zu Acetylchlorid oder -bromid verbindet, so gibt das erhaltene Acetanilid keinen Anhalt für die Menge des isolierbaren Ketens. Es wurde deshalb in einer zweiten Versuchsreihe das Keten in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen, und dann das freie Keten durch schwaches Erwärmen und Durchleiten eines trocknen Wasserstoffstroms in eine Anilin-Vorlage übergetrieben, wobei Säurehalogenid-Dämpfe durch einen dazwischen geschalteten Kühler zurückgehalten wurden.

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Menge an isolierbarem Keten beträchtlich kleiner ist als die Gesamtausbeute, hauptsächlich beim Bromacetylchlorid.

¹⁾ Ann. d. Chem. 356, 73.

Angewandte Substanz	Metall	Lösungsmittel	Gesamt- ausbeute an Keten ¹⁾ %	Ausbeute an isolierbarem Keten %
CH ₂ Br. CO Br	Zn	Äther	7—13	6—10
»	Mg	»	11—12	—
»	Zn	Essigester	8—12	6—9
»	Mg	»	12—14	—
CH ₂ Br. CO Cl	Zn	Äther	3.7	0.25
»	»	Essigester	4.4	0.25

Es wurde auch versucht, andere Metalle mit dem Bromacetyl-
bromid in Reaktion zu bringen. K, Na, Ca, Fe, Al, Cd (in Form
von Spänen oder Pulver) wirken auf ätherische oder Essigester-
lösungen desselben nicht ein; Ag nur schwach; außer von Zn wird
das Bromid nur noch von Mg (Späne) heftig angegriffen. Die Ge-
samtausbeute an Keten ist groß, am Schluß der Reaktion entstehen
aber solche Mengen Halogenwasserstoff, daß man kein Keten isolieren
kann. Zu in anderer Form angewandt, z. B. als Pulver oder Zink-
wolle ²⁾, bot keinen Vorteil.

608. A. Hantzsch: Bemerkung über die Reaktion von Schwefelwasserstoff auf Cyamido-dithiocarbonate.

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

In einer Arbeit von Wolvekamp und mir, in welcher die Konstitution
des Xanthanwasserstoffs und der Persulfocyanate aufgeklärt und die sogen.
Dithiocyansäure (CN)₂(SH)₂ als Cyamidodithiokohlensäure (HS)₂C:N.CN er-
wiesen worden ist ³⁾, wurde auch ein Produkt der Einwirkung von Schwefel-
wasserstoff auf die Cyamido-dithiocarbonate flüchtig erwähnt und
unter aller Reserve als Salz der Thiocarbamido-dithiokohlensäure,
(HS)₂C:N.CS.NH₂, angesprochen, aber deshalb nicht näher untersucht, weil
nach unserer Ansicht die allein wesentliche Frage nach der Konstitution der
oben erwähnten Verbindungen bereits ohnedem eindeutig beantwortet worden ist.

¹⁾ Die ersten vier Versuche wurden wiederholt ausgeführt, die Ausbeuten
wechselten sehr stark, und sind abhängig vom Ausgangsmaterial und sonst
nicht ergründeten Bedingungen. Länger gestandenes, also etwas zersetztes
Bromid reagiert viel günstiger als frisch dargestelltes.

²⁾ Zinkwolle wurde uns von der Firma Aug. Böhne u. Co., Freiburg
i. B., in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

³⁾ Ann. Chem. **331**, 265.