

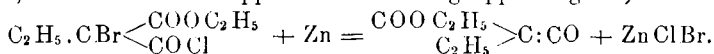
716. H. Staudinger und St. Bereza: Über Ketene.
14. Mitteilung¹⁾. Äthylketen-carbonsäureester.

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

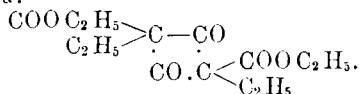
(Eingegangen am 13. Dezember 1909.)

Die bis jetzt dargestellten Ketene zeigen große Unterschiede in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften; dies führte zur Trennung der Ketene in zwei Gruppen, die Aldoketene und Ketoketene²⁾. Die Aldoketene — das Keten, das Methyl- und Äthylketen, das Kohlensoxyd —, sind farblose Verbindungen mit relativ geringem Additionsvermögen. Die Ketoketene, die disubstituierten Verbindungen: Dimethyl-, Diäthyl-, Diphenyl-, Phenylmethyl- und Diphenylketen, sind mehr oder weniger farbige Körper mit stark ungesättigtem Charakter: sie autoxydieren sich, lagern sich an das Carbonyl und die C:N-Doppelbindung an unter Bildung von Vierringen, bilden ferner mit tertiären Basen die sogenannten Keten-Basen, alles Reaktionen, welche die erste Gruppe nicht zeigt.

Bei dem großen Einfluß, den nach alledem Zahl und Charakter der verschiedenen Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Ketengruppe ausüben, war es von Interesse, noch weitere Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen; wir wendeten uns darum der Darstellung von Keten-carbonsäureestern zu, und zwar gelang es uns, den Äthylketencarbonsäureester durch Behandeln von Äthyl-brom-malonestersäure-chlorid mit Zinkspänen in ätherischer Lösung darzustellen. (Freie Ketencarbonsäuren werden wohl nicht zu isolieren sein, da die COOH-Gruppe mit der Ketengruppe reagiert.)



Arbeitet man zur Isolierung des Ketens nach der bei dem Diphenylketen angegebenen Vorschrift³⁾, entfernt also das Zinkhalogenid aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von Petroläther und versucht, das Keten nach Abdestillieren des Lösungsmittels zu isolieren, so erhält man nur eine sehr geringe Ausbeute, da der größte Teil des Ketens sich polymerisiert. Dem dimolekularen Polymerisationsprodukt, dem Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäureester, kommt folgende Formel zu:



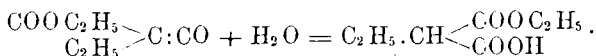
¹⁾ 13. Mitteilung, diese Berichte **42**, 4249 [1909].

²⁾ Staudinger und Klever, diese Berichte **41**, 906 [1908].

³⁾ Ann. d. Chem. **356**, 73.

Bei der Destillation im absoluten Vakuum geht er unzersetzt über, bei 15 mm Druck zerfällt er dagegen zum größten Teil in den monomolekularen Äthylketen-carbonsäureester. Dadurch ergibt sich eine einfachere und ausgiebigere Methode als die obige zur Darstellung dieses Körpers, indem man zuerst das leicht zugängliche Cyclobutanderivat darstellt und dieses dann entpolymerisiert.

Das auf beide Methoden dargestellte Keten ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 48° siedet. Es zeigt das allgemeine Verhalten eines Ketens, reagiert heftig mit Wasser unter Bildung von Äthyl-malonestersäure; mit Alkohol bildet es unter lebhafter Reaktion Äthyl-malonsäurediäthylester, mit Anilin Äthyl-malonestersäureanilid, z. B.:



Ferner polymerisiert es sich leicht zu dem dimolekularen Cyclobutanderivat, nur bei tiefer Temperatur (— 80°) ist es rein haltbar. Die Polymerisationsgeschwindigkeit in Benzollösung konnte durch Molekulargewichtsbestimmungen verfolgt werden¹⁾.

Man hätte erwarten sollen, daß der Äthylketencarbonester als disubstituiertes Keten die Eigenschaften eines Ketoketens zeigen würde, daß er also farbig sein, ferner sich autoxydieren und an Schiff'sche Basen, Chinon, Chinolin usw. anlagern würde. Tatsächlich aber ist er, wie schon erwähnt, farblos; ferner konnte keine Reaktion mit Sauerstoff beobachtet werden; ebenso bildet er mit Chinolin keine Keten-Base und lagert sich an Chinon nicht an. Nur mit Benzylidenanilin kommt es zur Bildung eines sehr zersetzlichen Anlagerungsprodukts, dessen Natur noch nicht aufgeklärt wurde.

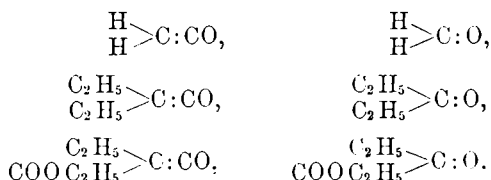
Der Äthylketencarbonester zeigt also im wesentlichen die Reaktionen eines Aldoketens, der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Carboxäthylgruppe verändert demnach die Eigenschaften der Keten-gruppe nicht derartig, wie ein solcher durch die C₂H₅-Gruppe. Man kann also den Äthylketencarbonester eher dem Äthyl- als dem Di-äthylketen zur Seite stellen.

Es ist zwar möglich, daß der Ester — wie auch die Aldoketene —, sich autoxydiert und mit Chinon und Chinolin verbindet, nur gehen diese Additionsvorgänge bei dieser Gruppe im Vergleich zu den Ketoketenen sehr langsam vor sich, so daß sie sich infolge der schnellen Polymerisation der Beobachtung entziehen.

Vergleicht man die Ketene mit den entsprechenden carbonylhaltigen Verbindungen, die Aldoketene also mit den Aldehyden, die Keto-

¹⁾ Derartige Versuche sollen noch weiter fortgesetzt werden.

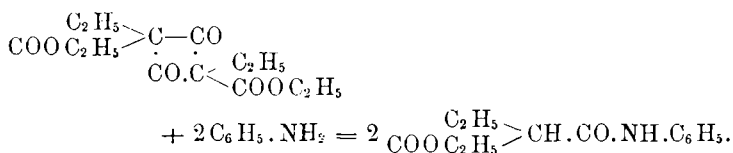
ketene mit den Ketonen, so entsprechen die α -Ketencarbonsäureester den α -Ketoncarbonsäureestern, z. B.:



Es ergibt sich dann weiter die Parallele, daß gerade so, wie das Carbonyl in den α -Ketensäuren Aldehydcharakter zeigt, sich die Ketengruppe in den α -Ketencarbonsäuren wie die der Aldoketene verhält. Der Aldehydcharakter der α -Ketensäuren, z. B. der hier in Betracht kommenden Brenztraubensäure, zeigt sich an ihrer leichten Polymerisierbarkeit¹⁾, ferner an der Kondensationsfähigkeit mit aromatischen Kohlenwasserstoffen²⁾ und Phenolen³⁾ und der Bildung von Schiffischen Basen⁴⁾, z. B. mit Anilin. Auf die Aldehydreaktionen der α -Ketensäuren ist u. a. schon von C. Böttinger aufmerksam gemacht worden⁵⁾.

Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonensäureester.

Dieses dimolekulare Polymerisationsprodukt des Äthylketencarbonsäureesters läßt sich leicht und in guter Ausbeute (80%) durch Einwirkung von ätherischen Lösungen von Äthylbrommalonestersäurechlorid auf Zink und längeres Kochen dieser Lösung darstellen. Die oben angegebene Formel des Cyclobutanderivats wird bewiesen durch seinen Übergang mit Anilin in Äthyl-malonestersäure-anilid,



Die Reaktion entspricht der leichten Aufspaltung eines β -Diketons, die hauptsächlich von Dieckmann⁶⁾ untersucht ist.

1) L. Wolff, Ann. d. Chem. **305**, 154; **317**, 15.

2) C. Böttinger, diese Berichte **14**, 1595 [1881].

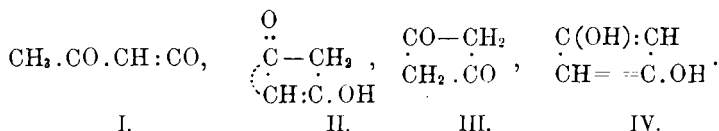
3) C. Böttinger, diese Berichte **16**, 2071 [1883].

4) L. Simon, Bull. soc. chim. [3] **13**, 334.

5) Vergl. diese Berichte **14**, 1599 [1881]. Die Reaktionen, bei denen sich die α -Ketonsäure primär in den Aldehyd zersetzt, sind hier natürlich nicht gemeint.

6) Diese Berichte **33**, 2670 [1900].

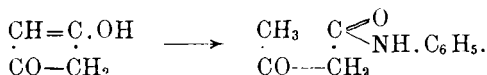
Chick und Wilsmore¹⁾ betrachten zwar das dimolekulare Polymerisationsprodukt des einfachen Ketens als ein Acetylketen (I); diese Formulierung dürfte aber nicht zutreffend sein, und auch diesem Körper eine Cyclobutanformel zukommen, und zwar von den drei möglichen Formeln (II, III, IV) die Formel II, also die eines Δ^1 -Oxy- β -keto-cyclobutens²⁾.



Als Beweis für Formel I führen die beiden Autoren das Ergebnis einer Molekularrefraktionsbestimmung an. Der gefundene Wert stimmt aber besser auf die Cyclobutanformel II als auf Formel I.

Mol.-Ref. Ber. I. 20.489, II. 19.723, III. 18.782, IV. 20.664.
Gef. 20.075.

Die beobachteten Reaktionen des dimolekularen Ketens können auf diese Weise vollständig erklärt werden. So wird dieser Körper geradeso wie der Diketodiäthylcyclobutandicarbonester durch Anilin leicht aufgespalten:



Mit Alkohol dagegen, mit dem der Cyclobutanester sich nicht verbindet, reagiert auch das dimolekulare Keten nicht. Gegen die Formulierung als Acetylketen spricht einmal gerade das Ausbleiben dieser letzteren Reaktion, dann die Beständigkeit des Körpers. Das Acetylketen sollte als monosubstituiertes Keten sich äußerst leicht polymerisieren. Endlich liegen die Siedepunkte der Ketene allgemein tiefer, wie die der entsprechenden carbonylhaltigen Verbindungen, wie aus der auf S. 4913 folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Der Siedepunkt des Acetylketens müßte also unter dem Siedepunkt des Methylglyoxals liegen; letzterer ist zwar nicht bekannt, liegt aber sicher tiefer als der des Diacetyls, 87—88°. Der Siedepunkt des dimolekularen Ketens ist aber nach Chick und Wilsmore 124—125°.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **93**, 946.

²⁾ Bei β -Diketonen wird durch Ringschluß die Enolform stark begünstigt. Vergl. die Hydroresorcine (D. Vorländer und R. von Schilling, Ann. d. Chem. **308**, 184).

Keten	Sdp.	C : O-Verbindungen	Sdp.
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CO}$	- 56°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{O}$	- 21°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{CO}$	+ 34°	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{O}$	+ 56.5°
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{CO}$	+ 91—92°	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{O}$	+ 103°
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{CO}$	+ 75—78° bei 15 mm	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{O}$	+ 90° bei 15 mm
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{CO}$	+ 146° bei 12 mm	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{O}$	+ 162° bei 12 mm
$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{CO}$	+ 48° bei 15 mm	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{O} \text{)}$	+ 75° bei 20 mm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CO}$	< 80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{O}$	< 80

Experimenteller Teil.

Äthyl-malonestersäure.

Zur Darstellung der Äthylmalonestersäure isolierten wir den Äthylmalonester nicht, sondern gaben zu dem Reaktionsprodukt von 480 g Malonsäurediäthylester (1 Mol.), 340 g Bromäthyl (1 Mol.) und 69 g Natrium (1 Mol.) in 1 l absolutem Alkohol unter Kühlung und Turbinieren eine Lösung von 170 g Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 800 ccm Alkohol²⁾. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden sich selbst überlassen, dann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen, durch Ausäthern etwas unverseifter Ester entfernt und dann angesäuert, wobei Äthylmalonestersäure sich zum größten Teil als Öl ausschied. Die Säure wird in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug zur Entfernung von etwas beigemengter Äthylmalonsäure öfter mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Äther im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 320 g = 67 % an öliger Äthylmalonestersäure; sie ist nicht ganz rein, sondern enthält geringe Mengen Äthylmalonsäure. Beim Erhitzen auf 120° zersetzt sie sich unter Kohlensäure-Entwicklung in Buttersäureester.

0.3638 g Subst. verbrauchen 24.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂.

C₇H₁₂O₄. Ber. 160. Gef. 150.

¹⁾ Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1706.

²⁾ Über die Verseifung eines Gemisches von Äthyl- u. Diäthylmalonester vergl. Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**, 537.

Äthyl-malonestersäure-chlorid.

300 g Äthylmalonestersäure in 500 ccm absolutem Äther werden unter guter Kühlung mit 420 g Phosphorpentachlorid (ber. 390 g) langsam versetzt. Nach Aufhören der heftigen Reaktion wird noch 2 Stunden gekocht, dann Äther und Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert und der dunkelgefärbte Rückstand im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf gingen zwischen 75—77° bei 13 mm Druck 230 g = 69 % farbloses Chlorid über, von 77—83° bei 13 mm dann 27 g eines gelb gefärbten Nachlaufs, der nicht berücksichtigt wurde. Im Kolben blieb ein fester, brauner, in Wasser leicht löslicher Rückstand, ähnlich wie er sich bei der Destillation des Äthylmalonsäuredichlorids bildet. Das Chlorid ist nicht ganz rein, sondern es sind geringe Mengen Dichlorid beigemengt, weshalb die Werte für C zu niedrig gefunden werden.

0.1872 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.1056 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 0.1898 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₇H₁₁O₃Cl. Ber. C 47.06, II 6.16,
Gef. » 46.24, 46.22, » 6.27, 6.17.

Zur Identifizierung wurde das Chlorid in das Anilid übergeführt. Neben dem leicht löslichen Äthyl-malonestersäure-anilid wurden, hauptsächlich aus dem Vorlauf, Spuren des schwer löslichen Äthylmalonsäuredianilids (Schmp. 200° aus Alkohol)¹⁾ gefunden, die auf einen Dichloridgehalt des Präparates hinweisen. Das Äthylmalonestersäureanilid bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther-Gemisch weiße Nadeln vom Schmp. 55—56°.

0.1890 g Sbst.: 0.4612 g CO₂, 0.1244 g H₂O. — 0.4044 g Sbst.: 22.6 ccm N (20°, 742 mm).

C₁₃H₁₇O₃N. Ber. C 66.38, H 7.40, N 5.96.
Gef. » 66.55, » 7.31, » 6.20.

Der Ester wurde durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte in die schon bekannte²⁾ Äthyl-malonanilsäure übergeführt (Schmp. 152° nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol).

0.3730 g Sbst. verbrauchen 18.06 ccm ¹/₁₀-n. Ba(OH)₂.

C₁₁H₁₃O₃N. Ber. 207. Gef. 206.5.

Äthyl-brom-malonestersäure-chlorid.

In eine kochende Lösung³⁾ von 200 g Äthylmalonestersäurechlorid in 200 cm Schwefelkohlenstoff werden 190 g Brom (ber. für 1. Mol.

¹⁾ Nach Freund und Goldschmidt, diese Berichte **21**, 1245 [1888]. Schmp. 213°.

²⁾ Nach Freund und Goldschmidt, diese Berichte **21**, 1246 [1888]. Schmp. 150°.

³⁾ In der Kälte zu arbeiten, ist unvorteilhaft, weil dann die Reaktion plötzlich mit größter Heftigkeit eintritt.

180 g) langsam zulaufen gelassen. Nachdem die anfangs heftige Reaktion durch 2—3-stündiges Kochen zu Ende geführt ist, wird nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum destilliert. Zwischen 95—102° bei 14 mm Druck gingen 250 g = 87% farbloses Chlorid über. Ein etwas höher siedender Nachlauf (30 g vom Sdp. 102—110° bei 14 mm) wurde nicht berücksichtigt. Auch dieses Chlorid war nach der Analyse nicht ganz rein.

0.1978 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₇H₁₀O₃ClBr. Ber. C 32.62, H 3.88.

Gef. » 31.74, » 3.82.

Darstellung von Äthylketen-carbonsäureester aus Äthylbrommalonestersäurechlorid.

Zu 15 g Zinkspänen läßt man eine Lösung von 26 g Chlorid (1 Mol.) in 200 ccm absolutem Äther so schnell zulaufen, daß die heftige Reaktion immer im Gang bleibt. Dann wird nochmals kurz aufgeköcht, mit 600 ccm mehrmals destilliertem, niedrig siedendem Petroläther (Sdp. bis 40°) versetzt und so das Zinkchlorid ausgefällt. Um die Menge des im Petroläther enthaltenen Ketens zu bestimmen, haben wir bei Vorversuchen die Lösung mit Anilin versetzt und das Keten als Äthylmalonestersäureanilid quantitativ bestimmt. Bei dieser Versuchsanordnung wurden ca. 34% Keten so nachgewiesen; wendet man konzentrierte ätherische Lösungen an, oder kocht man längere Zeit die zinkchloridhaltige Lösung, so sind die Ausbeuten infolge der weitgehenden Polymerisation viel geringer.

Zur Isolierung des Ketens wird die Petrolätherlösung vorsichtig abdestilliert, der Rückstand nochmals in niedrig siedendem Petroläther (150 ccm) aufgenommen und nach Vertreiben desselben im Vakuum der Rückstand im absoluten Vakuum destilliert. In die auf — 80° gekühlte Vorlage geht bei Zimmertemperatur 1—2 ccm farbloses Destillat über, während die Hauptmenge polymerisiert zurückbleibt. Das Destillat besteht hauptsächlich aus Äthylketencarbonsäureester, enthält aber noch Petroläther und etwas Chlorid, da letzteres infolge der erforderlichen kurzen Reaktionsdauer (zur Vermeidung von Polymerisation) nicht völlig umgesetzt ist. Die Reindarstellung des Ketens auf diesem Wege gelingt nur unvollkommen und nur nach öfterem Fraktionieren im absoluten Vakuum. Das Keten wurde an seiner heftigen Reaktion mit Wasser, Alkohol, Anilin erkannt, und ferner das mit dem Anilin entstandene Äthylmalonestersäureanilid durch den Schmelzpunkt identifiziert. Die Analysen zeigen infolge der Verunreinigungen des Ketens durch Chlorid entweder ca. 1/2—1% zu tiefe, oder infolge von Petroläther-Gehalt zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Darstellung von Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäure-
ester.

104 g Äthylbrommalonesterchlorid in 600 ccm absolutem Äther werden zu 32 g Zinkspänen langsam zulaufen gelassen und nach Beenden der heftigen Reaktion 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich das Ketten völlig polymerisiert. Nach Schütteln des Äthers mit Wasser, Salzsäure und Sodalösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, abdestilliert und der neutrale Rückstand (45 g = 80%) im absoluten Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf (ca. 2 g) gingen bei 113—116° 35 g farbloses Öl über, bis 160° noch ca. 5 g eines dickflüssigen, schwach braunen Produktes, ohne daß dabei ein konstanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Im Kolben blieb ein geringer Rückstand. Zur Analyse wird das Öl nochmals im absoluten Vakuum destilliert; es ist eine dicke, farblose, mit organischen Lösungsmitteln mischbare Flüssigkeit von nur schwachem Geruch, während das Polymerisationsprodukt des Dimethylketens, das Diketotetramethylcyclobutan, intensiv riecht.

0.1996 g Sbst.: 0.4332 g CO₂, 0.1288 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

(C₇H₁₀O₃)₂. Ber. C 59.16, H 7.06.

Gef. » 59.13, 59.01, » 7.16, 7.18.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmanns Gefrierpunkts-
methode:

I. 17.4 g Benzol, 0.3830 g Sbst.: T₁—T₂ = 0.415°.

II. 17.4 » » 0.5890 » » T₁—T₃ = 0.636°.

III. 16.0 » » 0.5110 » » T₁—T₂ = 0.606°.

(C₇H₁₀O₃)₂. Ber. 284. Gef. I. 260.2, II. 260.8, III. 258.

Mit Alkohol reagiert der Vierring weder beim 12-stündigen Kochen, noch bei 12-stündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 130—140°. Ebenso zeigt sich beim Schütteln mit Wasser in der Kälte keine Veränderung. Dagegen tritt bei Zusatz von Anilin (3 Mol.) unter Erwärmen Reaktion ein. Nachdem zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt war, erhielt man durch Auskrystallisieren aus Äther-Petroläther-Gemisch reines Äthylmalonester-säureanilid. Beim Kochen in ätherischer Anilininlösung wurde dagegen die Bildung dieses Anilids nicht beobachtet.

Reindarstellung des Äthylketen-carbonesters.

In einem Fraktionierkolben werden 10 g Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäureester 5 Stunden im Ölbad auf 180° bis schließlich 200° unter einem Vakuum von 15 mm erhitzt. Unter lebhaftem Sieden zer-
setzt sich das Polymerisationsprodukt; die Temperatur der übergehenden Dämpfe ist 80—120°. Im Kolben bleibt ein geringer Rückstand

(ca. 1—2 g), der nicht untersucht wurde. Das übergehende Keten wurde in mit Kältemischung gekühlten Vorlagen aufgefangen und nochmals im Vakuum fraktioniert, wobei infolge der Polymerisation ca. die Hälfte zurückbleibt. Um diese im Destillat zu vermeiden, haben wir hierbei die Vorlage auf -80° gekühlt. Das Keten siedet bei 48° unter 15 mm Druck. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und einen erstickenden Geruch besitzt. Es erstarrt bei -58° zu einer weißen Krystallmasse. Die Temperatur wurde mit Eisen-Konstantan-Thermoelement bestimmt; als Vergleichspunkt diente der Schmelzpunkt des Quecksilbers.

Schmelzpunkt des Quecksilbers 4.7 Millivolt = -38.85° .

Schmelzpunkt des Ketencarbonesters 7.0 Millivolt = -57.86° .

0.1114 g Sbst.: 0.2406 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.1684 g Sbst. (neue Darstellung): 0.3644 g CO_2 , 0.1086 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 59.16, H 7.06.

Gef. » 58.90, 59.05, » 7.12, 7.16.

Das Keten polymerisiert sich äußerst leicht; das reine Keten ist bei -80° haltbar, bei gewöhnlicher Temperatur aber polymerisiert es sich schon nach einigen Stunden, wie man am Dickflüssigwerden des Präparats beobachten kann. In Lösungen ist es etwas beständiger, aber aus der folgenden Molekulargewichtsbestimmung geht hervor, wie leicht es sich auch da polymerisiert.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmanns Gefrierpunktsmethode:

	Mol.-Gew.
17 g Benzol, 0.5382 g Sbst.: sofort bestimmt: $T_1 - T_2 = 0.980$	158.3
nach 3 Stdn.: $T_1 - T_2 = 0.880$	176.3
» 15 » $T_1 - T_2 = 0.745$	208.2
» 40 » $T_1 - T_2 = 0.590$	262.9

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. 142.

Der zu hohe Wert der Anfangsbestimmung dürfte auf teilweise Polymerisation beim Abwiegen zurückzuführen sein.

Reaktionen des Äthylketen-carbonsäureesters.

Mit Wasser reagiert das Keten heftig und bildet fast quantitativ Äthyl-malonestersäure, wie durch Titration nachgewiesen wurde (der Fehler rührt wohl von der Bildung des Polymeren her).

0.2213 g Sbst. verbrauchen 14.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. — 0.2662 g Sbst. verbrauchen 17.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. 142. Gef. I. 149.5, II. 149.3.

Versetzt man das Keten mit wenig absolutem Alkohol, so bildet sich unter starkem Aufkochen Äthyl-malonsäure-diäthylester, der zur Kontrolle analysiert wurde.

0.1138 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.44, H 8.51.

Gef. » 57.13, » 8.53.

Ebenso tritt mit ätherischer Anilinlösung heftige Reaktion ein unter Bildung von Äthyl-malonestersäure-anilid (Schmelzpunkt und Mischprobe).

Gegen Sauerstoff ist das Keten im Gegensatz zu den disubstituierten Ketenen unempfindlich; man braucht also bei seiner Darstellung Luft nicht auszuschließen. Es wurde ferner durch eine gekühlte Ketenlösung längere Zeit reiner Sauerstoff geleitet und dann in der Lösung noch unverändertes Keten nachgewiesen.

Beim Zufügen einer Chinolinlösung (2.8 g in 3 ccm Äther und 3 ccm Petroläther) zu reinem Keten (3 g) tritt keine Reaktion ein. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Chinolin mit Salzsäure entfernt, und als Reaktionsprodukt erhielt man neben wenig Säure das Cyclobutanderivat. Bei Bildung einer Keten-Base hätte man entweder diese selbst oder als ihr Zersetzungsprodukt Äthylmalonestersäure beobachten müssen. Ebenso tritt zwischen einer konzentrierten Chinonlösung und reinem Keten keine Reaktion ein.

3 g Keten wurden ferner mit einer Lösung von 3.8 g Benzylidenanilin in 5 ccm absolutem Äther versetzt. Unter Erwärmen schied sich nach einigen Minuten ein weißer, gut krystallisierter Körper aus. Nach dem Abfiltrieren zerfiel er beim Trocknen unter Verschmieren, so daß er bis jetzt nicht zur Analyse gebracht werden konnte.

717. Robert Schiff: Bemerkung zu der Abhandlung von Hrn. W. Borsche: »Neue Cinchoninsäure-Synthesen«.

(Eingegangen am 18. November 1909.)

In der in der Überschrift zitierten Abhandlung¹⁾ beschreibt Hr. Borsche die Reaktionsprodukte von substituierten Brenztraubensäuren mit Gemischen von Aldehyden und Aminen.

In der vorliegenden, wie auch in seiner früheren Abhandlung²⁾ hat Hr. Borsche übersehen, daß diese und ähnliche Reaktionen schon seit langer Zeit von mir und meinen Mitarbeitern³⁾ mit α -Oxyestern (α -Ketoestern), wie Oxalessigester, Acetylbrenztraubenester, Benzoyl- und Cinnamylbrenztraubenester, und auch mit freier Brenztraubensäure ausgeführt worden sind, indem wir diese mit den verschiedensten Aryliden-aminen kombinierten.

Pisa, November 1909.

¹⁾ W. Borsche, diese Berichte **42**, 4072 [1909].

²⁾ W. Borsche, diese Berichte **41**, 3884 [1908].

³⁾ Rob. Schiff und C. Bertini, diese Berichte **30**, 601 [1897]; Rob. Schiff und L. Gigli, diese Berichte **31**, 1306 [1896].