

säureanilid übergehen. Tatsächlich wurde aber das Benzophenondicarbonsäureanilid nach dem Aufarbeiten erhalten; Schmp. 301°. Es wurde mit einem aus dem Benzophenondicarbonäurechlorid dargestellten Präparat identifiziert (Schmp. 302° aus Eisessig).

0.1452 g Sbst.: 0.4092 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.14, H 4.76.

Gef. • 76.86, • 4.98.

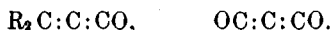
### 213. H. Staudinger und E. Ott<sup>1)</sup>: Über Ketene.

#### XXI. Versuche zur Darstellung von Allenketenen.

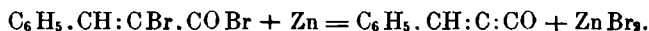
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Ketene folgender Zusammensetzung könnte man als »Allenketene« bezeichnen:



Bisher war nur ein Keten bekannt, das in diese Klasse einzuordnen ist, das Kohlensuboxyd, das von Diels<sup>2)</sup> aus Malonester resp. Malonsäure mittels Phosphorpentoxyd erhalten war, das ferner auch aus Dibrommalonsäurechlorid und Zink gewonnen werden kann<sup>3)</sup>. Die Allenketene sollten allgemein aus  $\alpha$ -halogensubstituierten  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säurehalogeniden durch Halogenentziehung erhalten werden. Die zugänglichste Verbindung derartiger Zusammensetzung ist das  $\alpha$ -Brom-zimtsäurechlorid resp. -bromid, aus dem man das Phenylallenketen erhalten sollte:



Die Durchführung der Reaktion scheiterte daran, daß die Halogenatome, da sie an ungesättigte Kohlenstoffatome gebunden sind, zu schwer in Reaktion treten; und zwar reagiert in ätherischer Lösung das Chlorid resp. Bromid sehr langsam und unvollkommen mit Zink (Zinkwolle), und es unterscheidet sich so deutlich von den Chloriden der gesättigten Säuren, z. B. vom  $\alpha$ -Phenylchloroessigsäurechlorid<sup>4)</sup>, bei dem unter diesen Bedingungen heftige Reaktion eintritt. Bei Anwendung von einem höhersiedenden Lösungsmittel, von reinem Essigester, kann die Reaktion etwas lebhafter gestaltet werden; es bildet

<sup>1)</sup> E. Ott, Dissert. Straßburg 1909.

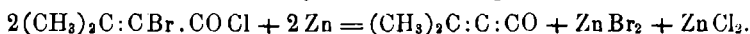
<sup>2)</sup> Diels und Wolf, B. **39**, 689 [1906].

<sup>3)</sup> Staudinger und St. Barezza, B. **41**, 4461 [1908].

<sup>4)</sup> B. **44**, 536 [1911].

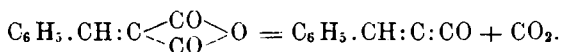
sich aus dem  $\alpha$ -Bromzimtsäurechlorid ein brauner, harziger Körper, der aber kein Polymerisationsprodukt des Phenyl-allenketens ist, da er zwar bromfrei, aber stark chlorhaltig ist. Dies Ergebnis war überraschend, weil man hätte erwarten sollen, daß eher das Chlor der COCl-Gruppe in Reaktion träte, als das an der Äthylenbindung stehende Brom (vergl. darüber nachstehende 23. Mitteilung).

Weiter wurde versucht, aus dem  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-acrylsäurechlorid das Dimethyl-allenketen zu gewinnen:



Dieser Versuch konnte deshalb mehr Aussicht auf Erfolg haben, weil bei diesem Keten beide Wasserstoffatome des einfachen Allenketens substituiert sind, und es deshalb gegen Polymerisation weniger empfindlich sein sollte; ferner müßte es leicht flüchtig sein und sich deshalb bequem aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen. Aber auch dieses Chlorid erwies sich als sehr wenig reaktionsfähig, und das Keten war nicht zu erhalten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch ein Versuch gemacht wurde, das Phenyl-allenketen auf anderem Wege zu synthetisieren; nämlich aus Benzal-malonsäureanhydrid<sup>1)</sup>:



Aber dieses Anhydrid war bisher aus dem zugehörigen Chlorid nicht zu erhalten.

### Experimentelles.

#### $\alpha$ -Bromzimtsäure-chlorid und -bromid.

Zur Darstellung des Chlorids chloriert man die  $\alpha$ -Bromzimtsäure am besten mit Thionylchlorid, anstatt, wie früher angegeben<sup>2)</sup>, mit Phosphorpentachlorid. Sdp. des Chlorids 152—155° bei 16 mm. Um das noch unbekannte Bromid zu erhalten, haben wir 50 g  $\alpha$ -Bromzimtsäure in 200 ccm trockenem Benzol mit 105 g Phosphorpentabromid gekocht, bis die Bromfarbe verschwunden war. Nach dem Abdunsten des Benzols im Vakuum trennt man das Bromid durch Vakuumdestillation von dem zuerst (bei 80—90°) übergehenden Phosphoroxybromid. Das Bromid ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 170° bei 23 mm. Ausbeute 43 g = 67%.

Nach mehrstündigem Kochen von 12 g  $\alpha$ -Bromzimtsäurechlorid oder -bromid mit 3 g Zinkwolle in 40 ccm reinem Essigester<sup>3)</sup> in

<sup>1)</sup> Nach der Methode von Staudinger und Ott, B. 41, 2208 [1908].

<sup>2)</sup> Anschütz und Selden, B. 20, 1386 [1887].

<sup>3)</sup> Linnemann, A. 160, 208. H. W. Klever, Diss., Straßburg 1907, 23.

Kohlensäure-Atmosphäre erhält man stark braun gefärbte Lösungen. Nach dem Konzentrieren derselben fallen durch Ätherzusatz hellbraune, halogenhaltige Produkte aus, die durch Waschen mit Äther von Zinkchlorid befreit werden. Der aus  $\alpha$ -Bromzimtsäurechlorid dargestellte Körper war stark chlorhaltig und bromfrei. Sein Schmelzpunkt lag bei  $206^{\circ}$ .

$\alpha$ -Brom  $\beta,\beta$ -dimethyl-acrylsäurechlorid.

Zur Darstellung dieses Chlorids geht man von dem Brom-isovaleriansäureester aus, verwandelt denselben durch Bromwasserstoff-Entziehung in den Dimethylacrylsäureester, führt die durch Verseifen daraus gewonnene Säure durch Anlagerung von 1 Mol. Brom in die  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isovaleriansäure über, aus der man endlich durch nochmalige Bromwasserstoff-Abspaltung die  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethylacrylsäure erhält, die mit Thionylchlorid chloriert wird.

Die Bromwasserstoff-Abspaltung aus dem  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester <sup>1)</sup> wurde früher mit Diäthylanilin <sup>2)</sup> durchgeführt; wir beobachteten, daß auf diesem Wege je nach den Versuchsbedingungen entweder unvollkommene Abspaltung eintritt oder sich höhersiedende Produkte bilden. Bei Anwendung von Chinolin wurden dagegen gute Ausbeuten erhalten.

Gleiche Gewichtsmengen von Brom-isovaleriansäureester und Chinolin (aus Teer) werden in einem Ölbad 15–20 Stdn. auf  $140$ – $144^{\circ}$  erhitzt, wonach eine Trennung in zwei Schichten eintritt. Das Reaktionsgemisch wird mit Salzsäure angesäuert und nach dem Abheben der oberen Esterschicht zweibis dreimal ausgeäthert. Der Ester wird durch Fraktionieren gereinigt. Ausbeute 75–50% vom Sdp.  $150$ – $156^{\circ}$  (Hauptmenge  $153$ – $154^{\circ}$ ).

Der Dimethylacrylsäureester wurde nach Angabe von Weinig <sup>3)</sup> verseift, und daraus Dibromisovaleriansäure nach Massot <sup>4)</sup> dargestellt.

Führt man diese Säure nach der bisherigen Methode <sup>5)</sup> mit verdünnter, wäßriger Kalilauge in  $\alpha$ -Brom-dimethylacrylsäure über, so erhält man höchstens 60% Ausbeute, da nebenher unter Kohlensäure-Abspaltung noch  $\alpha$ -Bromisobutylen entsteht. Fast quantitativ entsteht dagegen die Bromdimethylacrylsäure, wenn man der  $\alpha,\beta$ -Dibromisovaleriansäure mit heißer Natriumäthylatlösung Bromwasserstoff entzieht.

Zur Darstellung des  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethylacrylsäurechlorids endlich erwärmt man die Säure mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Thionylchlorid bis zum

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Schleicher, A. 267, 115 und Weinig, A. 280, 250.

<sup>2)</sup> Weinig, A. 280, 253. Vergl. Fichter, B. 42, 4710 u. 4712.

<sup>3)</sup> l. c. <sup>4)</sup> Massot, B. 27, 1226 [1894]. Mehemed Ariff, A. 280, 259.

<sup>5)</sup> Massot, B. 27, 1227 [1894].

Aufhören der Gasentwicklung, und reinigt das Chlorid durch Vakuumdestillation; farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $73^{\circ}$  bei 16 mm und  $178^{\circ}$  bei Atmosphärendruck.

Zur Charakterisierung wurde das Chlorid in das Anilid übergeführt; Schmp.  $90^{\circ}$  aus Petroläther.

0.2136 g Subst.: 0.4009 g  $\text{CO}_2$ , 0.0956 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ONBr}$ . Ber. C 51.42, H 5.01.

Gef. » 51.96, » 4.76.

Zu 15 g Zinkwolle wurde eine Lösung von 29 g  $\alpha$ -Brom-dimethylacrylsäurechlorid in 100ccm reinem Essigester im Kohlensäurestrom zufließen gelassen und allmählich der größte Teil der Flüssigkeit in eine 10 g Anilin enthaltende Vorlage überdestilliert. Beim Aufarbeiten des in der Vorlage befindlichen Destillats konnte Dimethylacrylsäureanilid, das sich aus überdestilliertem Dimethylallenketen hätte bilden müssen, nicht nachgewiesen werden.

Der nicht überdestillierte braune Rückstand wurde in Essigester aufgenommen und nach mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser eingedampft. Die so erhaltene braune, stark verschmierte Masse wurde nicht weiter untersucht.

#### Dimethyl-acrylsäureanilid.

Das zur event. Identifizierung notwendige Dimethylacrylsäureanilid wurde aus dem Säurechlorid mit Anilin gewonnen. Das Säurechlorid wurde aus der Säure mittels Thionylchlorid dargestellt; Sdp.  $145$ — $150^{\circ}$ . Schmp. des Anilids (aus Petroläther)  $126$ — $127^{\circ}$ :

0.1888 g Subst.: 0.5198 g  $\text{CO}_2$ , 0.1203 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. C 75.37, H 7.48.

Gef. » 75.09, » 7.13.

#### Benzal-malonsäurechlorid.

Versucht man das durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Benzal-malonsäure erhaltene Produkt durch Destillation im Vakuum zu rektifizieren, so tritt dabei Verharzung ein. Man kann aber das Säurechlorid rein erhalten, wenn man es von dem Phosphoroxychlorid durch Waschen mit kaltem Wasser, von dem es nur langsam angegriffen wird, befreit. Um ferner eine Kohlensäure-Abspaltung bei der Chlorierung zu vermeiden, haben wir letztere in Petrolätherlösung vorgenommen.

22 g Phosphorpentachlorid und 9.5 g Benzal-malonsäure werden mit der gleichen Menge niedrig siedendem Petroläther versetzt und das Gemisch ca.  $2\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Lösung wird auf fein zerstoßenes Eis gegossen und kurze Zeit mit dem

Eiswasser geschüttelt, bis das Oxychlorid vollständig zerstört ist. Das z. T. sich ausscheidende Benzalmalonsäurechlorid wird abgesaugt; der Rest ist durch Konzentrieren der Petrolätherlösung zu gewinnen. Nach Lösen in wenig niedrig siedendem Petroläther und Einstellung in Kältemischung kristallisiert das Chlorid rein aus. Ausbeute 7.5 g = 70%. Es stellt weiße Nadeln vom Schmp. 37° dar, die einen schwach aromatischen Geruch haben.

0.1761 g Subst.: 0.3394 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 52.40, H 2.62.

Gef. » 52.56, » 2.78.

Nach der Einhornschen Methode<sup>1)</sup> wurde aus diesem Chlorid kein festes Anhydrid erhalten, sondern nur eine schmierige Masse. Durch Erhitzen derselben konnte kein Phenyl-allenketen erhalten werden, das bei Anilin-Zusatz in Zimtsäureanilid hätte übergehen müssen.

Versetzt man eine Lösung von 11 g Chlorid in 100 ccm Petroläther mit einer Lösung von 8 g Pyridin in 100 ccm Petroläther unter guter Kühlung, so scheidet sich ein voluminöser, schwach gelber Niederschlag aus, der rasch abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen wird. Er ist äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit und verschmiert an der Luft zu einer gelben Masse. Das schwachgelbe Pulver schmilzt nach dem Trocknen unscharf bei 95–100° unter Zersetzung. Nach der Analyse kann der Körper ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Benzalmalonsäurechlorid und 2 Mol. Pyridin darstellen, ähnlich, wie ein solches aus Benzoylchlorid und Pyridin bekannt ist<sup>2)</sup>.

0.1210 g Subst.: 8.1 ccm N (21°, 749 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 7.26. Gef. N 7.47.

Auch durch Kochen mit Silberoxyd in ätherischer oder Benzol-lösung konnte kein Benzalmalonsäureanhydrid erhalten werden<sup>3)</sup>. Schüttelt man eine Lösung von 5 g in Chlorid 10 ccm absolutem Äther mit 6 g Silberoxyd im Schüttelbombenofen mehrere Tage bei 100°, so hat sich das Chlorid vollständig umgesetzt; das Reaktionsprodukt besteht neben braunen harzigen Massen, die bei Zusatz von Petroläther ausfallen, hauptsächlich aus Benzalmalonester, der sich durch Umsetzung des Chlorids mit dem Äther bei Gegenwart von Chlorsilber gebildet hat<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 335, 145 [1902]. <sup>2)</sup> C. 1903, II, 359.

<sup>3)</sup> Vergl. Staudinger und St. Bereza, B. 41, 4463 [1908].

<sup>4)</sup> Über die Bildung von Estern aus Saurechloriden bei Gegenwart von Metallchloriden vergl. Wedekind, B. 34, 2081 [1901].