

0.1825 g Sbst.: 0.4195 g CO₂, 0.1537 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.69, » 9.42.

p-Nitrophenylhydrazon der Säure. Läßt sich aus Toluol, worin es warm leicht, kalt schwer löslich ist, gut umkrystallisieren und bildet gelbe, gerundet rhombenförmige Täfelchen, die nach vorhergehendem Sintern unscharf bei 121—123° unter beginnender Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Äther leicht löslich.

0.1910 g Sbst.: 26.4 ccm N (19°, 722 mm).

C₁₃H₁₇O₄N₂. Ber. N 15.08. Gef. N 15.01.

Anhydrid der α - β -Dimethyl-lävulinsäure (Dimethylangelicalacton), C₇H₁₀O₂.

Die Säure anhydriert sich sehr leicht schon beim Erhitzen mit Mineralsäure und auch bei der Destillation. Das Lacton, durch Waschen mit Sodalösung gereinigt, ist eine leichtbewegliche, neutral reagierende Flüssigkeit, in Wasser sehr schwer löslich, mit Alkohol und Äther mischbar. Gegen Permanganat ist es unbeständig, aber es entfärbt nicht Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Sdp. 114° unter ca. 16 mm, 235—237° unter 727 mm Druck. $D_4^0 = 1.084$.

0.1580 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.1195 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 0.4702 g CO₂, 0.1400 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 66.67, H 7.92.

Gef. » 66.27, 66.41, » 8.10, 8.31.

288. H. Staudinger und O. Kupfer:

Versuche zur Darstellung von Methylenderivaten.

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

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Bekanntlich sind bisher nur solche Derivate des Methylens erhalten worden, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit einem anderen Element, oder auch mit einem Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist; so Kohlenoxyd, Blausäure, die Isonitrile und Knallsäure¹⁾; endlich die Acetyliden-Derivate²⁾. Dagegen waren trotz vieler Versuche bisher keine Körper isoliert, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit zwei anderen Elementen, oder auch mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden

¹⁾ Nef, A. 270, 267 und folgende Arbeiten.

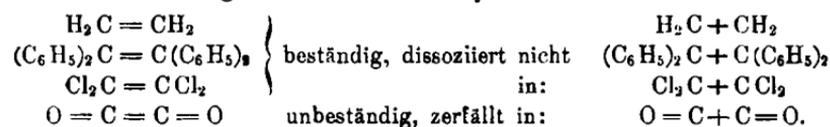
²⁾ Nef, A. 298, 202; ferner C. 1907, I, 232.

ist. So ist z. B. weder Methylen und Dichlormethylen, noch Dimethylmethylen und Diphenylmethylen bisher erhalten worden, wenn auch häufig Methylen-Derivate als Zwischenprodukte anzunehmen sind¹⁾.

Wir versuchten, zu Methylen-Derivaten dadurch zu gelangen, daß wir verdünnte Dämpfe von verschiedenen Substanzen (bei 15–20 mm Druck) mittels einer durch elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Platinspirale erhitzen und die heißen Dämpfe rasch auf -20° oder -80° abkühlten²⁾. Wir hatten dabei die Hoffnung, die event. bei höherer Temperatur entstandenen Methylen-Derivate bei dieser Versuchsanordnung auch bei niedriger Temperatur fassen zu können.

So sollte das Tetrachlor-äthylen durch Dissoziation in Dichlormethylen, das Tetraphenyl-äthylen in Diphenylmethylen zerfallen. Letzterer Körper ist bei der hohen Temperatur recht beständig, das Tetrachloräthylen zerfällt dagegen, teilweise unter Chlorabspaltung, und wir konnten Hexachloräthan unter den Reaktionsprodukten nachweisen³⁾.

Methylen-Derivate wurden also in beiden Fällen nicht erhalten; es ist dies auffallend, weil das doppelmolekulare Kohlenoxyd nach den bisherigen Untersuchungen zu schließen, nicht existiert, sondern bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd dissoziiert.



Weiter versuchten wir, aus Benzylchlorid und Benzalchlorid Salzsäure abzuspalten: Versuche, die früher schon in ganz ähnlicher Weise von Löb³⁾ angestellt worden sind. Wir erhielten auch unter unseren Versuchsbedingungen, entsprechend den Resultaten von Löb, dimolekulare Polymerisationsprodukte der primär entstehenden Methylen-Derivate: aus dem Benzylchlorid Stilben und aus dem Benzalchlorid das Tolandichlorid. Ebenso wurde aus Diphenylchloromethan, dessen Zersetzung schon früher von Engler⁴⁾ einer Untersuchung unterzogen war, nicht Diphenylmethylen, sondern sein Polymerisationsprodukt, das Tetraphenyl-äthylen, erhalten.

Aus Orthoameisensäureester sollte man durch Alkoholabspaltung das Dimethoxymethylen erhalten, einen Körper, der zu Kohlenoxyd in demselben Verhältnis stände, wie ein Acetal zu einem Aldehyd. Während aber der Ameisensäureester sehr leicht zerfällt, ist der Ortho-

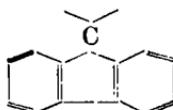
¹⁾ Vergl. Nef l. c.; ferner Thiele, A. 302, 245.

²⁾ Vergl. nachstehende Arbeit von H. Staudinger und H. W. Klever.

³⁾ Löb, Z. El. Ch. 7, 903 u. f.; B. 36, 3059 [1903].

⁴⁾ Engler und Bethge, B. 7, 1128 [1874].

Die Zersetzung dieses Azo-Derivates sollte Diphenylenmethylen liefern, ein Methylen-Derivat, das sich nicht umlagern kann, und das infolge der eigentümlichen Bindung seines Kohlenstoffatoms beständig sein könnte.



Es ist dies aber nicht der Fall, sondern man erhält auch hier das Polymerisationsprodukt, den Graebeschen Kohlenwasserstoff, und es wird über diese Reaktion in der nächsten Arbeit noch weiter berichtet.

Soweit waren die Untersuchungen abgeschlossen, als die Publikation Wielands¹⁾ über das Hydrazon des Fluorenonis und seine Oxydation zu einem Ketazin erschien. Die Ergebnisse dieser Arbeit und unsere Resultate waren mit den früheren Ansichten über die Konstitution der Hydrazin-Einwirkungsprodukte nicht völlig vereinbar, und deshalb wurden diese in einzelnen Punkten einer Nachprüfung unterzogen, deren Ergebnisse den Inhalt der folgenden Mitteilung bilden.

289. H. Staudinger und O. Kupfer: Über die Einwirkung von Hydrazin auf carbonylhaltige Verbindungen.

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

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Bald nach der Entdeckung des Hydrazins haben Curtius und seine Mitarbeiter die wichtigen Reaktionen dieses Körpers mit carbonylhaltigen Verbindungen aufgefunden und eingehend untersucht; zu einer Zeit, wo Hydrazin noch ein sehr wertvolles und schwer zugängliches Reagens darstellte. Aus gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen erhielten sie als Einwirkungsprodukte primär Hydrazone, die aber in den meisten Fällen unbeständig sind, und mehr oder weniger leicht mit einem weiteren Molekül der carbonylhaltigen Verbindung unter Ketazin-Bildung reagieren.

Von diesen normalen Hydrazonen unterschieden sich die Reaktionsprodukte aus Hydrazin und Benzil, sowie aus α -Ketonsäureestern²⁾;

¹⁾ Wieland, A. 381, 231.

²⁾ Th. Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 161; Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 544; vergl. ferner B. 22, 2161 [1889]; 23, 3036 [1890]; Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 215..