

Über die thermische Bildung von Ketencarbonsäurederivaten

Von

E. Ziegler und H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 14. Februar 1967)

Malonylchlorid und monosubstituierte Malonsäurechloride spalten, wie IR-spektroskopisch eindeutig festgestellt werden kann, in Lösung bei 80 bis 100° HCl unter Bildung von Ketencarbonsäurechloriden ab. Phenolester solcher Malonsäuren geben beim Erhitzen auf etwa 250 bis 270° Ketensäureester.

An infrared spectroscopic study shows that malonyl chloride and monosubstituted malonyl chlorides are cleaved at about 80—100° C yielding HCl and ketene carboxylic acid chlorides. Diphenyl malonates are cleaved at about 250° to ketene acid esters.

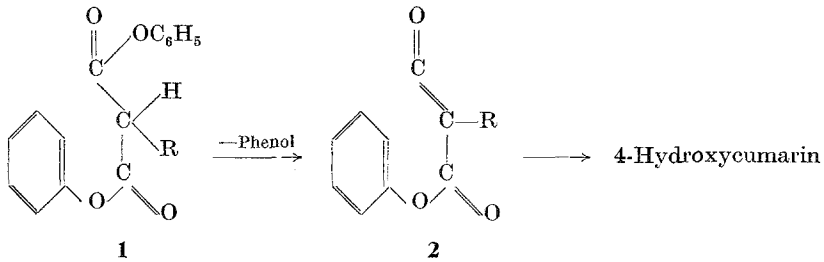
Die von *Staudinger*¹ entdeckten Ketene sind bekanntlich innere Anhydride von Carbonsäuren und zeigen eine besondere Reaktivität, die sich in ihren Additionsreaktionen zu erkennen gibt. Neben den klassischen Methoden zur Herstellung von Ketenen ist auch ihre Entstehung bei der Thermolyse gewisser Malonsäurederivate zu erwähnen. Im letzteren Falle bilden sich durch intramolekulare Abspaltung von H₂O, HCl, Phenol bzw. Anilin Abkömmlinge der Ketencarbonsäure, allerdings nur dann, wenn am mittelständigen C-Atom der entsprechenden Malonsäuren mindestens ein ablösbares H-Atom verfügbar ist. Disubstituierte Malonsäuren sind demnach zur Ausbildung reaktiver Ketencarbonsäurederivate nicht befähigt.

Ziegler und *Junek*² haben bereits 1955 auf die Möglichkeit der Bildung reaktiver Ketencarbonsäureester im Verlaufe der von ihnen entdeckten

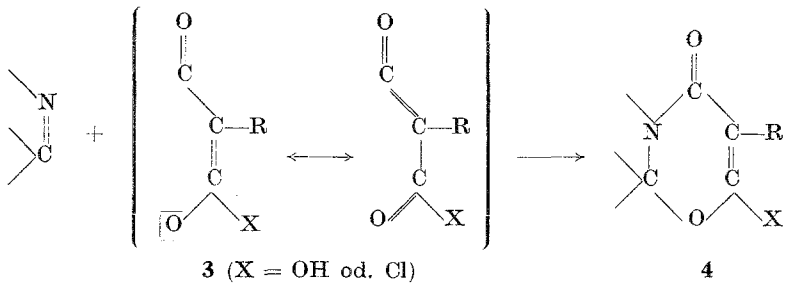
¹ *H. Staudinger*, Die Ketene, Stuttgart 1912.

² *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **86**, 29 (1955); **87**, 212 (1956); s. a. *E. Ziegler*, Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 155 (1958).

4-Hydroxy-cumarin-Synthese hingewiesen. Die aus Malonsäurediphenylestern (1) intermediär entstehenden Ketene 2 schließen allerdings bei den hohen Reaktionstemperaturen augenblicklich einen Ring.



Diese Hypothese hat Anlaß zu vielfältigen Untersuchungen gegeben, und aus der großen Zahl derselben sei lediglich die Cycloaddition von Malonsäuren und Malonsäurechloriden an Systeme mit C=N-Doppelbindungscharakter, wie Isocyanate³, Senföle³, Carbodiimide⁴, Anile⁵ etc., die zu Verbindungen vom Typ 4 führt, erwähnt.



Ob nun hierbei primär immer Ketene (3) entstehen oder ob vorerst ein Angriff am Stickstoff⁶ und nachträglich Abgabe von HCl unter Bildung komplizierter gebauter Ketencarbonsäure-Derivate einsetzt, ändert nichts an der Fragestellung über ihre prinzipielle Entstehungsmöglichkeit.

Mit Hilfe präparativer Methoden kann allerdings die Bildung solcher Ketene nicht direkt festgestellt werden, es gelingt aber, ihr zwischenzeitliches Auftreten IR-spektroskopisch zu beweisen.

Es hat sich gezeigt, daß z. B. Phenylmalonylchlorid in Toluol bereits bei 80° gespalten wird, während die übrigen Malonsäurechloride erst bei 100° zum Teil in Ketene zerfallen. Die Spaltbarkeit nimmt bei steigender Temperatur exponentiell zu. Eine wesentliche Erhöhung der Ketene-

³ E. Ziegler, G. Kleineberg und H. Meindl, Mh. Chem. **94**, 544 (1963).

⁴ G. Kleineberg und E. Ziegler, Mh. Chem. **96**, 1352 (1965).

⁵ E. Ziegler, K. Beleggrats und G. Brus, Mh. Chem. **98**, 555 (1967).

⁶ E. Ziegler und G. Kleineberg, Mh. Chem. **96**, 1360 (1965).

ausbeute kann aber durch Zugabe von N-Äthyl-diisopropylamin (*Hünig*-sche Base) bzw. anderen Protonenfängern, die nicht acyliert werden können, erreicht werden. Die Ketenebildung bei den stabileren Phenol-Malonestern dagegen setzt erst bei 250 bis 270° ein, und auch bei diesen Temperaturen nur in geringem Ausmaß.

Die Bildungstendenz der Ketene ist von zwei Effekten abhängig, nämlich von der Art der Substituenten sowohl am Säurerest und der Methylengruppe als auch maßgebend von der Temperatur. Bezüglich der Substituenten an der Methylengruppe ist festzustellen, daß die Entstehung von Ketencarbonsäurechloriden in der Reihe Phenyl, Methyl, Äthyl, Benzyl und Butyl abnimmt. Das unsubst. Malonylchlorid steht am Ende dieser Reihe und zeigt eine relativ geringe Neigung zur Ketencarbonsäurebildung.

Tabelle 1

Die aufgenommenen Spektren weisen folgende Banden auf:

3800 K und 3700 K	Oberton vom CO ₂
3050 K bis 2700 K	Chlorwasserstoff
2350 K	CO ₂ -Signal
2160 K und 2110 K	P- und R-Zweig des CO
2080 K bis 2070 K	Dublette der Ketene C=C=O st-Schwingung
2060 K bis 2050 K	
1820 K	Säurechloridschwingung
1740 K	Esterschwingung

Eine quantitative Analyse der Spaltungsprodukte ist nicht möglich, da die Extinktionskoeffizienten der Ketene nicht bestimmbar sind. Sicher ist, daß beim Erhitzen der Malonsäurechloride für sich es wohl zu einer wesentlichen Ausbeutesteigerung kommt, die allerdings von einem verstärkten Auftreten verschiedener Zersetzungsprodukte begleitet wird. Sind jedoch geeignete Reaktionspartner, wie z. B. Isocyanate⁷, zugegen, so können Umsetzungen mit den intermediär entstehenden Ketenen mitunter quantitativ verlaufen.

Banden, die von einer in geringem Maße auftretenden Dimerisierung der Ketene herrühren, treten bei 1900 K, 1750 K, 1700 K und 1650 K auf und unterscheiden sich von denen des Diketens⁷ nur wenig in der Lage. Bei den dimeren Ketencarbonsäurechloriden sind jedoch die Banden bei 1750 K und 1650 K wesentlich intensiver als beim Diketen. Die in der Literatur⁸ für Ketene angegebenen charakteristischen Absorptionen bei 1400 K und 1100 K sind ebenfalls vorhanden.

Zur Erhärtung der Zuordnung 2080 K (= Ketenstreckschwingung) sind zunächst mehrere Malonsäurechloride bei 20° IR-spektroskopisch untersucht worden. Absorptionen haben sich bei 2150 K und 1780 K ergeben, wobei besonders auf die Bande bei 2150 K verwiesen werden soll, die vermutlich aus einem Oberton entsteht und für das Erkennen substit.

⁷ F. A. Miller und G. L. Carlson, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3995 (1958).

⁸ C. L. Stevens und J. C. French, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 657 (1953).

Malonsäurechloride von Bedeutung ist. Der Bereich der Ketenschwingungen ist bei diesen Verbindungen absorptionsfrei.

Das zu Vergleichszwecken von uns vermessene Diphenylketen zeigt eine charakteristische Absorption bei 2094 K. Die tiefere Absorptionslage der Ketencarbonsäurechloride ist damit erklärbar, daß diese wohl mesomeriestabilisiert (s. Formel 3) sind.

Wir haben das Problem der Ketencarbonsäure-Derivate auch von einer anderen Seite her untersucht und zu diesem Zwecke Kohlensuboxid mit Alkoholdämpfen bzw. HCl-Gas knapp vor der Küvette zur Reaktion gebracht. Auch hier sind die bei den Ketenen auftretenden charakteristischen Banden festzustellen. Da Kohlensuboxid⁹ im erwähnten Gebiet (2250 K und 2170 K) absorptionsfrei ist und auch die Malonsäurechloride im Bereich zwischen 2100 K und 2050 K keine Eigenabsorption aufweisen, eine Bildung von Ketencarbonsäurechloriden bzw. -estern intermediär jedoch sicher erfolgt, kann auf Grund der identischen Spektren die Zuordnung als richtig betrachtet werden.

Tabelle 2. Folgende Ketencarbonsäureester bzw. Ketencarbonsäurechloride werden vermessen

	Ketenbande		Säurechlorid- bzw. Esterbande	
Phenylmalonsäure-2,4,6-trichlorphenolester	2060	2040	1710	
Methylmalonsäure-2,4,6-trichlorphenolester	2060	2040	1720	
Phenylmalonsäure-4,6-dichlorphenolester	2070	2050	1710	
Phenylmalonylchlorid	2075	2055	1805	
Benzylmalonylchlorid	2075	2050	1810	
Methylmalonylchlorid	2070	2045	1800	
Butylmalonylchlorid	2070	2050	1820	1810
Äthylmalonylchlorid	2075	2055	1810	

Die Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Spektralphotometer 421 aufgenommen und die Substanzen soweit als möglich als Gase, die Säurechloride dagegen in CCl₄ und als kapillare Filme vermessen. Die Aufnahme der Ester erfolgte in KBr.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma *J. R. Geigy AG.*, Basel, zu Dank verpflichtet.

⁹ *R. N. Smith, D. A. Young, E. N. Smith und C. C. Carter, Inorg. Chem.* **2**, 829 (1963).