zentiger Methylatlösung, 5 ccm Palladiumchlorürlösung und 4 ccm Gummilösung bei einer Atmosphäre Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption ging anfangs langsam, später viel rascher und war in 3 Stunden beendet. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 111—112° bei 13—14 mm (Fischer 114° bei 15 mm für das aus reinem Aldehyd hergestellte Acetal). d_4^{19} : 0,9883.

1½ stündiges Köchen mit 3 prozentiger Schwefelsäure verseift zu Hydrozimtaldehyd, der durch sein Oxim¹⁾ identifiziert wurde. Schmelzp. 92—94° (Dollfus 93 bis 94,5) nach dem Umkrystallisieren aus Äther. Das Acetal verhält sich also vollkommen anders wie das im vorangehenden beschriebene 1,3-Dimethoxypropylbenzol.

Über die Ketonspaltung bei β -Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene;

von *Erwin Ott*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingelaufen am 3. September 1913.)

Theoretischer Teil.

Wie zuerst von Einhorn²⁾ gezeigt worden ist, können β -Lactone bei der pyrogenen Zersetzung die „Kohlensäurespaltung“ erleiden, wobei neben Kohlendioxyd eine ungesättigte Verbindung entsteht:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1971 (1893).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2211 (1883).

Diese Reaktion wurde 1908 von Staudinger und mir bei disubstituierten Malonsäureanhydriden angewandt, wobei Dialkylketene entstanden.¹⁾ Eine analoge Spaltung konnte ferner kürzlich auch bei einem γ -Lacton, dem Chlormaleinsäurechlorid, nachgewiesen werden.²⁾

Daß β -Lactone auch in anderer Weise aufgespalten werden können, wurde von Staudinger³⁾ bei der Zersetzung des 4-Diphenyl-carboxymethyl-chinols (des Additionsprodukts von 1 Mol. Diphenylketen und 1 Mol. Chinon) vermutet. Unter bestimmten Bedingungen entstand dabei neben Diphenylchinomethan, dem Produkt der Kohlensäurespaltung, unter Chinonabspaltung Tetraphenyldichinomethan, ohne daß jedoch das als Zwischenprodukt vermutete Diphenylketen nachgewiesen werden konnte.

Dieser Verlauf der Spaltung des Vierrings ist nun besonders typisch für eine Klasse von β -Lactonen, die sich von dem 1908 von Meldrum⁴⁾ dargestellten Lacton der β -Oxyisopropylmalonsäure herleiten. Schon dieses β -Lacton, das sich leicht in guter Ausbeute durch Kondensation von Aceton und Malonsäure darstellen läßt, zeigt beim Erhitzen die „Ketonspaltung“ als charakteristische Reaktion. Aus dem ungesättigten Rest entsteht unter gleichzeitiger Wasserabspaltung Kohlensuboxyd:

An Aceton wurden 86 Proz. der berechneten Menge erhalten. Dimethylacrylsäure, das erwartete Produkt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2208 (1908).

²⁾ E. Ott, diese Annalen **392**, 253 (1912).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1356 (1908).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **93**, 601 (1908).

der Kohlensäurespaltung, konnte nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeuten an Kohlensuboxyd waren dagegen gering, da es zum Teil polymerisiert, zum Teil aber durch das gebildete Wasser in Malonsäure verwandelt wird, die dann weiter in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

In gleicher Weise verhielten sich die α -bromierten und -methylierten Derivate der Lactonsäure und die entsprechenden Methylester. In allen Fällen wurde bei der pyrogenen Zersetzung Aceton in guter Ausbeute isoliert. Das außerdem stets reichlich auftretende Kohlendioxyd entstammt, wie die Reaktionsprodukte bei der Spaltung der Ester beweisen, nicht dem Lactonring sondern der Estergruppe. So wurde bei der Zerlegung des α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäuremethylesters in guter Ausbeute *Dimethylketen*(1) erhalten, aus dem α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonsäuremethylester entstand das *Methylbromketen*(2).

Der Methylester der α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure verdient wegen seiner für ein β -Lacton ganz außergewöhnlich großen Beständigkeit besonderes Interesse. Er destillierte unter Atmosphärendruck bei 213° und zersetzte sich bei schnellem Destillieren nur zum kleinsten Teil. Hiernach kann die Beständigkeit des β -Lactonrings durch Peralkylierung der ringbildenden

Kohlenstoffatome außerordentlich gesteigert werden, wie dies für den γ -Lactonring schon vor längerer Zeit an zahlreichen Beispielen gezeigt worden ist.¹⁾

Das durch die Ketonspaltung des Methylesters der α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonsäure erhaltene Methylbromketen endlich verdient als der erste Vertreter der bisher unbekannten Halogenketene²⁾ Beachtung. Nach der großen Polymerisationsfähigkeit gehört das Keten zur Klasse der Aldoketene. Die Additionsfähigkeit der Zwillingsdoppelbindung ist, wie zu erwarten war, durch den Eintritt des Halogenatoms noch weiter³⁾ herabgesetzt worden, so daß das Keten sogar mit Anilin nicht mehr bei Zimmertemperatur reagiert und sich damit von allen bisher bekannten Ketenen unterscheidet. Die eingehendere Untersuchung der Reaktionen der mittelst der β -Lactonspaltung darstellbaren Halogenketene ist im Gang.

Die eigenartige Kondensation von Malonsäure und Aceton unter Bildung des Lactons einer β -Oxysäure statt der zu erwartenden $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dicarbonsäure ist, wie Versuche mit substituierten Malonsäuren ergaben, in gleicher Weise mit monoalkylierten Malonsäuren durchführbar. Bei der Malonestersäure und der Cyanessigsäure versagt sie, obwohl eine benachbarte Cyan- oder Estergruppe die Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome stärker als eine Carboxylgruppe steigern sollte. Mithin ist auch das zweite Carboxyl, obwohl es sich

¹⁾ Auwers, Victor Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 101 (1890). Hjelt, ebenda **26**, 1923 (1893). Manasse, Rupe, ebenda **27**, 1822 (1894). Auwers, ebenda **31**, 2112 (1898).

²⁾ Nach der bisher am allgemeinsten anwendbaren Ketensynthese durch Einwirkung von Metallen auf α -Halogencarbonsäurehalogenide konnten Halogenketene nicht erhalten werden, da nach der Halogenabspaltung weitergehende Zersetzung oder Polymerisation eintrat [H. Staudinger, diese Annalen **356**, 53 (1907)].

³⁾ Aldoketene addieren bereits bedeutend weniger leicht als Ketoketene.

scheinbar gar nicht an der Reaktion beteiligt, zur Kondensation notwendig. Über die Rolle, die es dabei spielt, gibt das Verhalten der Malonsäure gegenüber dem die Kondensation bewirkenden Essigsäureanhydrid bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure Aufschluß. Dabei wurde ein außerordentlich hygroskopisches Öl erhalten, das als ein gemischtes Malonessigsäureanhydrid aufgefaßt werden muß, da stets auf 1 Mol. Malonsäure ein Acetylrest zurückgehalten wird, der nicht ohne Zersetzung entfernt werden konnte. Dieses Zwischenprodukt kondensiert sich auch ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid in sehr glatter Weise mit Aceton, ebenso das aus der *Methylmalonsäure* darstellbare gemischte Anhydrid. Entsprechend wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf *Dimethylmalonsäure* ein gemischtes Dimethylmalonessigsäureanhydrid erhalten. Dieses verlor aber schon beim Entfernen der gebildeten Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids bei 30—40° den Acetylrest (Begünstigung der Anhydridbildung durch Alkylierung) und lieferte *Dimethylmalonsäureanhydrid* in so guter Ausbeute, daß sich das Verfahren als der in präparativer Hinsicht bequemste und ausgiebigste Weg zur Darstellung dieses Anhydrids und des aus ihm durch Kohlensäurespaltung erhältlichen Dimethylketens empfiehlt. Wenn auch in dem analogen Fall der Malonsäure selbst das Anhydrid wegen seiner zu großen Zersetzlichkeit nicht isoliert werden konnte, so darf man doch annehmen, daß in dem gemischten Malonessigsäureanhydrid der Acetylrest sehr locker gebunden ist¹⁾, und daß sich in Wirklichkeit *Malonsäureanhydrid* mit dem Aceton kondensiert. Das dabei zuerst entstehende Anhydrid der β -Oxyisopropylmalonsäure lagert sich dann in den beständigeren β -Lactonring der Lactonsäure um:

¹⁾ Vgl. das aus Kohlensuboxyd und Essigsäure dargestellte Malonessigsäureanhydrid [O. Diels und Lalin, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3429 (1908)].

Dieser Übergang erinnert an die früher von Fichter und Hirsch¹⁾ nachgewiesene Umlagerung des β -Lactons der Dimethyläpfelsäure²⁾ in ihr als γ -Lacton beständigeres Anhydrid:

Daß ein β -Lactonring mit zwei Carbonylgruppen unbeständiger ist als einer mit einem Carbonyl, entspricht der heutigen stereochemischen Anschauung, da durch jedes Carbonyl zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms aus ihrer Richtung abgelenkt werden, was zu einer Vergrößerung der Ringspannung beitragen kann. Außerdem wird beim Übergang des β -Oxy-isopropylmalonsäureanhydrids in die β -Lactonsäure das peralkylierte Kohlenstoffatom zum *Ringkohlenstoffatom*, was gleichfalls die durch die Umlagerung bewirkte Ringanordnung begünstigt. Tatsächlich sind auch die in dieser Mitteilung beschriebenen Ester der β -Lactonsäuren beständiger als die früher

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3270 (1900).

²⁾ Die Versuche zur Darstellung von Estern dieser Lactonsäure, die sich der β -Lactonspaltung nicht mehr durch die Umlagerung in ein γ -Lacton entziehen können, sind in Angriff genommen. Es ist zu erwarten, daß sich bei der pyrogenen Zersetzung dieser Ester eine der „Ketonspaltung“ entsprechende „Aldehydspaltung“ wird nachweisen lassen.

untersuchten Dialkylmalonsäureanhydride.¹⁾ Hierfür spricht außer der schon erwähnten durch die Alkylierung noch verstärkten Beständigkeit des Methylesters der α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure bei der Destillation auch die Tatsache, daß alle bisher dargestellten β -Lactonsäuren und ihre Ester monomolekular sind, während die Dialkylmalonsäureanhydride ihre Beständigkeit wohl zum großen Teil neben der Alkylierung dem Umstand verdanken, daß sie nach ihrem ganzen physikalischen Verhalten hochmolekular sind, wenn auch bisher die Bestimmung der Molekulargewichte wegen der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln noch nicht möglich gewesen ist.

Experimenteller Teil.

β -Oxyisopropylmalonlactonsäure [2-Methyl-3-methylsäurebutanolid(2,4)],

Die Ausbeute bei der Darstellung der Lactonsäure nach Meldrum²⁾ kann durch Aufarbeiten der Mutterlaugen von 48 Proz. auf etwa 66 Proz. der Theorie erhöht werden. Da das Kondensationsprodukt in der Regel nicht von selbst krystallisiert, verschafft man sich durch Verdünnen einer Probe mit dem gleichen Volum Wasser, wobei beim Abkühlen und Reiben stets Kry-

¹⁾ Das reine Dimethylmalonsäureanhydrid [Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2208 (1908)] war nach vierjähriger Aufbewahrung unverändert. Das nach Einhorn dargestellte, eingeschmolzene Diäthylmalonsäureanhydrid hatte sich hingegen beim Aufbewahren zum großen Teil unter Schwarzfärbung zersetzt, die Röhren explodierten beim Öffnen sehr heftig infolge des entstandenen Gasdrucks. Vermutlich hat die Anwesenheit geringer Verunreinigungen (Pyridin) die Zersetzlichkeit des an sich schon unbeständigeren Diäthylmalonsäureanhydrids noch gesteigert.

²⁾ Journ. chem. Soc. 93, 601 (1908).

stallisation eintritt, Impfkrystalle. In besserer Ausbeute (bis zu 87 Proz. der Theorie) erhält man die Lactonsäure durch Kondensation des im letzten Abschnitt beschriebenen Malonessigsäureanhydrids mit der berechneten Menge reinen Acetons bei Zimmertemperatur. Das Rohprodukt wird besser nicht mit Wasser gewaschen, sondern zur Reinigung aus heißem Benzol (statt Aceton) umkrystallisiert, in dem es in der Kälte fast unlöslich ist.

Die reine Lactonsäure zersetzt sich zwischen 92° und 98° unter Gasentwicklung, von einem scharfen Schmelzpunkt (97° nach Meldrum) kann daher keine Rede sein. In gleicher Weise zersetzen sich die α -substituierten Derivate der Lactonsäure beim Erhitzen, während die entsprechenden Methylester viel beständiger sind und infolgedessen scharfe Schmelzpunkte besitzen.

Bei der Zersetzung entstehen nach Meldrum Kohlendioxyd und nichtflüchtige Zersetzungsprodukte. Diese Angaben sind zu ergänzen, da außerdem Aceton, Essigsäure und Kohlensuboxyd entweichen. Beim Erhitzen selbst sehr geringer Mengen (z. B. einer Schmelzpunktsprobe im Capillarrohr) über freier Flamme tritt sehr deutlich der intensive Geruch des Kohlensuboxyds auf. Zur Untersuchung der flüssigen Zersetzungsprodukte wurden 7,5 g Lactonsäure im langsamen Luftstrom mit freier Flamme in eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage überdestilliert. Es wurden 3,5 g farbloses Destillat erhalten, das Kohlensuboxyd entwich mit Kohlendioxyd aus der Vorlage, der Destillationsrückstand bestand aus rotbraunen festen Polymerisationsprodukten des Kohlensuboxyds. Bei nochmaliger Destillation gingen 2,8 g des Destillats bei 55 — 100° , 0,7 g bei 100 — 120° über. Das erhaltene Gemisch von Aceton und Essigsäure wurde in Wasser gelöst und verbrauchte zur Neutralisation 16 ccm n-NaOH, was 1 g Essigsäure entspricht. Die Menge des entstandenen Acetons betrug also 2,5 g statt 2,9 g (86 Proz. der Theorie), es wurde im Destillat der neu-

tralisierten wäßrigen Lösung durch die Jodoformreaktion in ammoniakalischer Lösung¹⁾ nachgewiesen. Die Ausbeuten an Kohlensuboxyd wurden unter verschiedenen Versuchsbedingungen durch Einleiten der gasförmigen Reaktionsprodukte in ätherische Anilinlösung bestimmt. Das entstandene *Malonanilid* zeigte sofort den Schmelzpunkt 223° und wurde durch Mischprobe identifiziert.

2,6 g Lactonsäure wurden im langsamen Luftstrom auf 130 bis 150° Badtemperatur erhitzt. Ausbeute 0,03 g Malonanilid (0,6 Proz. der Theorie).

2,9 g Lactonsäure bei 20 mm Druck auf 95—100° erhitzt. Ausbeute 0,067 g Malonanilid (1,3 Proz. der Theorie.)

2,9 g Lactonsäure über freier Flamme im langsamen Luftstrom schnell destilliert. Ausbeute 0,13 g Malonanilid (2,6 Proz. der Theorie).

1,5 g Lactonsäure mit 2,5 g Phosphorpentoxyd über freier Flamme im langsamen Luftstrom schnell destilliert. Ausbeute 0,137 g Malonanilid (5,2 Proz. der Theorie).

Die Veresterung der Lactonsäure ist bisher nicht gelungen. Durch Methylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure wird der Lactonring bei Zimmertemperatur unter Bildung von Malonsäuredimethylester (Siedep._{721,5} 179,5°) aufgespalten. Aus dem Silbersalz der Lactonsäure und Methyljodid wird der nachfolgend beschriebene Methylester der α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure erhalten.

α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure [2,3-Dimethyl-3-methylsäure-butanolid(2,4)] und Methylester,

Aus Methylmalonsäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure wird nach dem im letzten Abschnitt beschriebenen Verfahren ein dickflüssiges Anhydrid erhalten. Dieses liefert beim mehrtägigen Stehen mit der berechneten Menge reinen Acetons die Lacton-

¹⁾ Gunning, Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 147 (1885).

säure in einer Ausbeute von 80—85 Proz. der Theorie. Die Lactonsäure krystallisiert nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Zersetzungsp. 110—113°. Bei langsamer Krystallisation aus Essigester können große charakteristische Pyramiden erhalten werden.

0,1495 g gaben 0,2913 CO₂ und 0,0859 H₂O.

0,1597 g „ in 14,926 Benzol 0,354° Schmelzp.-Depression.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₄	Gef.
C	53,14	53,14
H	6,38	6,43
M	158,1	154,1

Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt wird außer Aceton, das als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 148,5 nachgewiesen wurde, reichlich Kohlendioxyd abgespalten. Das erwartete Methylketen wurde nicht erhalten, sondern nur dickflüssige höhersiedende Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

Die Veresterung der Lactonsäure konnte nicht durch Einwirkung von Methyljodid auf ihr Silbersalz bewirkt werden, da das Salz unbeständig ist und sich in kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zersetzte. Der Ester entstand aber merkwürdigerweise durch Umsatz des Silbersalzes der β -Oxyisopropylmalonlactonsäure mit Methyljodid, der nach folgender Gleichung¹⁾ verlief:

¹⁾ Die Reaktion erinnert an den Umsatz von malonsäurem Silber und Methyljodid, bei welchem neben dem normalen Haupt-

Da das Silbersalz der Lactonsäure in Wasser ziemlich löslich ist und auch bei der Darstellung in wäßriger Lösung leicht Reduktion eintritt, erwies sich das folgende Verfahren als zweckmäßig: Aus der Lösung der Lactonsäure in heißem Benzol wird durch Einleiten von trockenem Ammoniak das Ammoniumsalz gefällt. 24 g des an der Luft getrockneten Salzes werden unter sehr gelindem Erwärmen¹⁾ in 100 ccm Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge (26 g) Silbernitrat gefällt. Da sich dieses nur schwer in Methylalkohol löst, kocht man es in fein gepulvertem Zustand so lange mit 13 ccm Amylalkohol bis unter Bildung von zwei Schichten vollkommene Verflüssigung eingetreten ist und gießt die so erhaltene Flüssigkeit heiß unter Umschütteln in die Lösung des Ammoniumsalzes, die dabei kräftig durchgerührt wird.

Das abgeschiedene Silbersalz wird nach dem Absaugen mit wenig Methylalkohol und dann mit Äther gewaschen. Es ist infolge der erwähnten Dissoziation des Ammoniumsalzes durch Silberoxyd schwach grau gefärbt. Der Silbergehalt wird infolgedessen um 1—2 Proz. zu hoch gefunden. Das Salz wird noch ätherfeucht in 100 ccm trockenem Äther suspendiert und nach Zusatz von 25 g Methyljodid 24 Stunden geschüttelt, die ersten Stunden unter Eiskühlung. Nach dem Abfiltrieren des Silberschlammes und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Gemisch der nach der obigen Gleichung entstandenen Reaktionsprodukte. Durch Ausziehen mit Petroläther kann der Ester abgetrennt werden, der aus der Petrolätherlösung beim Abkühlen mit Kältemischung krystallisiert. Das Säuregemisch kann durch fraktionierte

produkt Malonsäuredimethylester geringe Mengen Methylmalonsäuredimethylester erhalten wurden. [Herzig, Wenzel, Batscha, Monatsh. 24, 115 (1903).]

¹⁾ Die Ammoniumsalze organischer Säuren dissoziieren beim Lösen in Methylalkohol ziemlich stark. Beim Kochen der Lösungen entweicht viel Ammoniak.

Krystallisation aus Essigester in seine Komponenten zerlegt werden. Die beim langsamen Auskrystallisieren erhaltenen Nadeln und Rhomboeder¹⁾ der beiden Säuren können durch Auslesen und nochmalige Krystallisation leicht gereinigt werden, und wurden durch Mischprobe identifiziert. — Handelt es sich nur um die Darstellung des Esters, so kann man bequemer das Rohprodukt bei 80—90° unter 0,1 mm Druck destillieren bis kein Ester mehr übergeht und der Säurerückstand sich stark zu zersetzen beginnt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Petroläther, bequemer, aber unter Verlust, durch einmalige schnelle Destillation im Kohlendioxidstrom unter Atmosphärendruck, wobei die Verunreinigungen zerstört werden²⁾, wird der Ester in reinem Zustand vom scharfen Schmelzp. 59,5° erhalten.

I. 6,860 mg gaben 14,085 CO₂ und 4,460 H₂O.

II. 6,123 mg „ 12,550 CO₂ „ 4,135 H₂O.³⁾

0,1974 g in 11,521 g Benzol gaben 0,520° Schmp.-Depression.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₂ O ₄	I	II
C	55,78	55,99	55,89
H	7,03	7,20	7,50
M	172,1	168,1	

Die Ausbeute an Rohester vom Schmelzp. 50—55° betrug 4,7 g. Beim zwei- bis dreitägigen Schütteln des abfiltrierten Silberschlammes mit der abdestillierten ätherischen Methyljodidlösung wurden weitere 1,8 g Rohester erhalten. Die Gesamtausbeute betrug daher 6,5 g

¹⁾ Beim Krystallisieren der sonst in Pyramiden krystallisierenden α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure aus dem Säuregemisch treten einzelne Flächen zurück oder gar nicht mehr auf. Erst bei der zweiten Krystallisation werden Pyramiden erhalten.

²⁾ Das durch partielle Ketonspaltung gebildete Dimethylketen wird sofort nach der Destillation durch Evakuieren entfernt, da es sich sonst polymerisiert und den Ester wieder verunreinigt.

³⁾ Ausgeführt im Laboratorium von Dr. H. Weil in München.

oder 75 Proz. der nach obiger Gleichung berechneten Ausbeute.

Der Ester destilliert unter 0,1 mm Druck vollkommen unzersetzt bei 71°, bei 723,4 mm unter teilweiser Zersetzung bei 213° (abgekürztes Th. i. D.). Das beim schnellen Destillieren unter Atmosphärendruck erhaltene Destillat ist durch das nach der Ketenspaltung entstandene Dimethylketen gelb gefärbt und erstarrt beim Abkühlen vollständig. Entfernt man das Dimethylketen und Aceton unmittelbar nach der Destillation durch Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe, so zeigt der farblose Ester sofort den scharfen Schmelzp. 59,5° der reinen Substanz (Mischprobe). Es ist demnach bei der Spaltung keine Spur des nach der Kohlensäurespaltung zu erwartenden α, β, β -Trimethyl-acrylsäuremethylesters gebildet worden. Zur Untersuchung des Umfanges der Zersetzung wurde 1 g Ester ziemlich langsam im Wasserstoffstrom destilliert. Das Dimethylketen wurde in eine zweite Vorlage mit ätherischer Anilinlösung übergetrieben, das Kohlendioxyd in einer Spiralwaschflasche mit titriertem Barytwasser aufgefangen. Im Kolben blieben 0,0685 g krystallisierender Destillationsrückstand, zum größten Teil unveränderter Ester, überdestilliert waren 0,6553 g reiner Ester, die Menge des erhaltenen Isobuttersäureanilids vom Schmelzpunkt und Mischprobe 104° betrug 0,116 g, vom Barytwasser waren 28,4 ccm $\frac{n}{10}$ durch die Kohlensäureabsorption verbraucht worden.

Aus den Daten geht hervor, daß sich bei der langsamen Destillation unter Atmosphärendruck etwa $\frac{1}{4}$ des Esters zersetzt hat, und daß die Ausbeute an nicht polymerisiertem Dimethylketen etwa 50 Proz. der dem zersetzten Ester entsprechenden Menge betrug. Das Aceton wurde durch Ausschütteln der ätherischen Anilinlösung mit wenig Wasser abgetrennt und durch die Jodoformreaktion in ammoniakalischer Lösung sowie als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 148,5° identifiziert.

α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonsäure [2-Methyl-3-brom- β -methylsäure-butanolid-(2,4)] und Methyl ester,

Zur Darstellung der Lactonsäure wird β -Oxyisopropylmalonlactonsäure unter guter Kühlung und kräftigem Rühren mit der Turbine in etwas weniger als die berechnete Menge 2n-Natronlauge eingetragen und nach Zusatz von Phenolphthalein genau neutralisiert. Man läßt alsdann die berechnete Brommenge in dem Maße zutropfen, daß die Temperatur nicht über $+5^\circ$ steigt. Das Brom wird augenblicklich verbraucht, und es scheidet sich bald ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der abgesaugt, sogleich in warmem Benzol aufgenommen und so von der anhaftenden Natriumbromidlösung getrennt wird. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zutropfen von Brom bis zur Gelbfärbung noch geringe Mengen weniger reiner Substanz. Aus der Benzollösung kristallisiert die Lactonsäure beim Abkühlen in langen, weißen Nadeln vom unscharfen Zersetzungsp. $87\text{--}92^\circ$. Die Benzolmutterlaugen liefern beim Einengen im Vakuum und Zusatz von Ligroin weitere Krystallisationen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 Proz. der Theorie.

- I. 0,1451 g gaben (nach Dennstedt) 0,1715 CO_2 , 0,0435 H_2O und 0,0515 Br_2 .
 II. 0,2151 g verbrauchten 9,7 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.
 III. 0,1426 g gaben in 13,088 g Benzol 0,250° Schmp.-Depression.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$		Gef.		
		I	II	III	
C	32,29	32,23	—	—	
H	3,16	3,35	—	—	
Br	35,84	35,49	—	—	
M	223,0	—	221,7	222,3	

Beim Erhitzen der Lactonsäure auf 130° wurde unter lebhafter Zersetzung Aceton, Kohlendioxyd und Bromwasserstoff abgespalten. Aus 6 g Säure wurde 1 g

Aceton (64 Proz. der Theorie) vom Siedep. 57—58° erhalten.

Zur Darstellung des Methylesters verfährt man wie beim α -Methyl- β -oxyisopropylmalonsäuremethylester angegeben. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes braucht man die Lactonsäure nicht zu isolieren, sondern kann direkt in die Benzollösung der Rohsäure Ammoniak einleiten. 75 g des Ammoniumsalzes brauchten zur Lösung bei gelinder Wärme 500 ccm Methylalkohol. Das Silbersalz wurde mit Äther, dann mit Benzol gewaschen. Die erhaltenen 104 g benzolfeuchten Silbersalzes wurden in 300 ccm Benzol suspendiert und nach Zusatz von 50 g Methyljodid 20 Stunden geschüttelt. Die Ausbeute an Rohester, der nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum krystallinisch erstarrt, betrug 67 Proz. der Theorie. Durch mehrfaches Krystallisieren aus trockenem Äther wird der Ester in farblosen Prismen vom scharfen Schmelzp. 87° erhalten. Zur Analyse wird er längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, da leicht Lösungsmittel zurückgehalten wird.

0,2948 g gaben 0,3846 CO₂ und 0,1041 H₂O.

0,1842 g „ in 11,274 g Benzol 0,365° Schmp.-Depression.

	Ber. für C ₇ H ₉ O ₄ Br	Gef.
C	35,44	35,58
H	3,83	3,95
M	237,0	228,3

Methylbromketen,

Die Zersetzung des α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonesters wird, um Nebenreaktionen möglichst zurückzudrängen, durch langsames Überdestillieren des Esters im Vakuum über eine schwach rotglühende Platinspirale vorgenommen.

4,5 g Ester wurden im Vakuum der Quecksilberluftpumpe im Laufe von 2 $\frac{1}{4}$ Stunden aus einem Bad von

95° destilliert, wobei infolge der Kohlendioxydentwicklung der Druck stieg, aber nicht über 5 mm. In der ersten mit Kältemischung gekühlten Vorlage blieb nur eine geringe Menge eines dicken Öles (Ketenpolymeres), in der zweiten auf -80° gekühlten Vorlage verdichtete sich eine vermutlich durch freies Brom rötlichgelb gefärbte Ketenlösung in Aceton. Die Farbe verschwand bei -80° allmählich beim Stehen, wobei eine geringe Menge eines an der Luft rauchenden Säurebromids gebildet wurde. Im Zersetzungskolben und an der Platinspirale blieben nur sehr geringe Mengen teerartiger Zersetzungsprodukte zurück.

Beim Versuch, die Acetonlösung des Ketens im Vakuum bei -20° zu destillieren, ging nur eine sehr verdünnte farblose Lösung über, die Hauptmenge des Ketens blieb dabei hochmolekular als dicker gelber Sirup zurück. Dieser wurde durch längeres Erwärmen auf 50° im absoluten Vakuum von beigemengtem Säurebromid befreit und erstarrte zu einem schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen, kolophonumartigen, bei $60-70^{\circ}$ schmelzenden Harz, das analysiert wurde.

0,3045 g gaben 0,2962 CO_2 und 0,0602 H_2O .

0,2079 g „ 0,2890 AgBr.¹⁾

0,2049 g in 11,859 g Benzol gaben $0,085^{\circ}$ Schmp.-Depression.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{OBr}$	Gef.
C	26,68	26,53
H	2,24	2,21
Br	59,23	59,16
M_1	134,94	
M_8	1080	1037

Die Ausbeute an polymerem Keten betrug etwas mehr als 1 g. Die überdestillierte Acetonlösung färbte sich beim Stehen allmählich unter Polymerisation des Ketens dunkel. Beim Kochen der Acetonlösung mit Anilin wurde kein Anilid erhalten, ebensowenig bei einer zweiten Dar-

¹⁾ Die Brombestimmung wurde im Laboratorium von Dr. H. Weil in München ausgeführt.

stellung des Ketens, wobei die Ketendämpfe durch eine verdünnte Xylollösung von Anilin geleitet wurden. Das bei der Ketenspaltung entstandene Aceton wurde in einer Ausbeute von 75 Proz. der Theorie erhalten und durch den Siedep. 55—60° (Hauptmenge 57—58°) identifiziert. Das bei der Ketendarstellung als Nebenprodukt erhaltene Säurebromid reagierte unter Bildung von Anilimbromhydrat mit ätherischer Anilininlösung. Das erwartete α -Dibrompropionsäureanilid konnte jedoch bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Malonsäuren.

Wie im vorstehenden mehrfach erwähnt wurde, können die Malonsäure und die alkylierten Malonsäuren durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure in Anhydride verwandelt werden. Die fein zerriebenen Säuren wurden dazu in der vierfachen Gewichtsmenge des käuflichen Essigsäureanhydrids (Präparat von Kahlbaum: Anhydridgehalt 72,5 Proz.) suspendiert. Auf Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure (es genügen 0,4 Proz. des angewandten Essigsäureanhydrids) tritt unter starker Abkühlung nach kurzem Umschütteln vollständige Lösung ein. Nach zwölfstündigem Stehen wird die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid bei 30—40° (1—2 mm) abdestilliert, wobei in allen Fällen ein wenig gefärbtes, äußerst hygroskopisches Öl zurückbleibt. Zur Vervollkommenung des Umsatzes empfiehlt es sich, das Produkt nochmals mit der Hälfte des zuerst angewandten Essigsäureanhydrids 12 Stunden stehen zu lassen und dann in gleicher Weise abzdunsten.

Bei der Malonsäure konnte der Acetylrest des zunächst entstandenen gemischten Malonessigsäureanhydrids nicht ohne Zersetzung vollständig entfernt werden. Das Reaktionsprodukt hielt auf einen Malonsäurerest ungefähr einen Acetylrest zurück. Versuche, durch Lösen in

Chloroform und fraktioniertes Ausfällen mit Petroläther ein gemischtes Anhydrid in reinem Zustande zu isolieren, schlugen fehl.

Das sehr hygroskopische Anhydrid liefert beim Lösen in wenig Wasser unter starker Erhitzung Malonsäure und Essigsäure, beim Erwärmen auf dem Wasserbad entwickelt es Kohlensuboxyd. Bei einer Zersetzung im Vakuum bei 100° wurden 2 Proz. der Theorie Kohlensuboxyd als Malonanilid vom Schmelzp. 223° nachgewiesen. Mit Aceton entsteht, wie schon erwähnt wurde, in guter Ausbeute das Lacton der β -Oxyisopropylmalonsäure. Zur Erklärung der beiden letzten Reaktionen ist die Annahme des Malonsäureanhydrids als Zwischenprodukt zweckmäßig.

Bei der Dimethylmalonsäure konnte das Anhydrid leicht nachgewiesen werden. Das bei gleicher Behandlung der Säure mit Essigsäureanhydrid zurückbleibende Öl wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 40° (1—2 mm) allmählich breiig und schließlich fest, indem das als erstes Produkt anzunehmende gemischte Anhydrid den Acetylrest vollständig verliert. Das erhaltene Anhydrid wird ein zweites Mal mit Essigsäureanhydrid behandelt und nach dem Wiederabdunsten einen Tag lang auf 40 bis 60° (1—2 mm) erhitzt. Zur Entfernung der Schwefelsäure wird es mehrfach mit absolutem Methylalkohol und Äther ausgewaschen und durch längeres Erhitzen auf 60° (1—2 mm) getrocknet. Das so erhaltene fast weiße Produkt schmolz gegen 140° und wurde durch Mischprobe mit reinem Anhydrid sowie durch die Dimethylketenbildung bei der pyrogenen Zersetzung identifiziert. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 0,66 g Dimethylmalonsäure 0,547 g Anhydrid (96 Proz. d. Th.).

In gleicher Weise wurde bei der Diäthylmalonsäure ein flüssiges Anhydrid erhalten. Dieses lieferte zwar bei gleicher Behandlung wie das Dimethylmalonsäureanhydrid kein festes Diäthylmalonsäureanhydrid, es zeigte aber dessen Reaktionen und wurde durch die Kohlen-

säurespaltung, wobei Diäthylketen erhalten wurde, charakterisiert. Die Darstellung und Untersuchung der Anhydride von anderen Malonsäuren ist im Gang.

Die *Oxalsäure* unterscheidet sich bei der Anwendung dieser Methode zur Darstellung ihres Anhydrids wieder sehr scharf von der Malonsäure und den alkylierten Malonsäuren. Auf Zusatz einer Spur Schwefelsäure zur Suspension der entwässerten Säure in der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid findet bei Zimmertemperatur lebhafte Gasentwicklung statt, indem das vielleicht primär entstehende Anhydrid sofort die Kohlensäurespaltung in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd erleidet.

0,3006 g Oxalsäure (Gehalt 94,82 Proz.) gaben nach 12 Stunden
81 ccm CO bei 16,5° und 725 mm Druck.

Ber. CO bei 0° und 760 mm 70,9 ccm. Gef. 71,4 ccm.

Versuche zur Einführung von Selen in organische Verbindungen;

von *Emil Fromm* und *Karl Martin*.

[Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung
des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 10. September 1913.)

Während Schwefel bei höheren Temperaturen auf Kohlenstoffdoppelbindungen leicht einwirkt¹⁾, ist dies anscheinend beim Selen nicht der Fall; denn weder beim dauernden Erhitzen mit Stilben noch mit Zimtsäureester gelang es ein Umsetzungsprodukt zu erhalten.

¹⁾ Baumann u. Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1456 (1891); Baumann u. Klett, ebenda **24**, 311 (1891). A. Michael, ebenda **28**, 1636 (1895). H. Erdmann, diese Annalen **343**, 369 (1905).