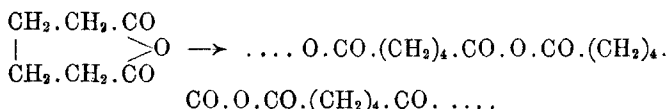


Hierher gehören ferner das Polysalicylid¹⁾, das hochmolekulare Anhydrid der Salicylsäure, weiter das Polyglycolid, ferner das hochmolekulare Diphenylketen-oxyd, das sich durch Polymerisation eines unbeständigen Dreiringes gebildet hat²⁾.

Aber nicht nur Ringsysteme, die infolge geringer Gliederzahl nicht existenzfähig sind, polymerisieren sich in dieser Weise, sondern auch Ringe, die wegen zu hoher Gliederzahl ungünstige Spannungsverhältnisse aufweisen. Hierher gehört z. B. das hochmolekulare Anhydrid der Adipinsäure³⁾:



Die hochmolekularen Verbindungen dieser letzten Gruppe verhalten sich bei chemischen Reaktionen wie die monomolekularen Verbindungen; dies ist nach den gegebenen Formulierungen leicht verständlich.

Zürich, Juli 1919.

.126. H. Staudinger: Ketene, XXXI⁴⁾:

Über Cyclobutandion-Derivate und die polymeren Ketene.

[Mitteil. aus dem Chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 13. März 1920.)

Nachdem in der voranstehenden Arbeit allgemein die Polymerisationsprozesse behandelt sind, soll hier besonders die Polymerisation der Ketene besprochen werden, und zwar speziell die zu dimolekularen Produkten, welche, wie im Folgenden begründet werden soll, als Cyclobutandion-Derivate aufzufassen sind, und nicht, wie G. Schröter annimmt, Molekülverbindungen darstellen⁵⁾.

Diese Cyclobutandion-Derivate lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Einmal in völlig substituierte (Formel I), die dimolekularen Keto-ketene, dann in solche, die noch Wasserstoff an den Ringkohlenstoffatomen besitzen (Formel II), die polymeren Aldo-ketene.

¹⁾ Anschütz, A. 273, 94 [1893].

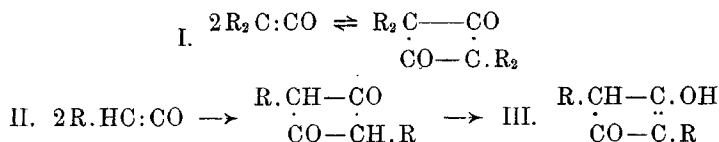
²⁾ vergl. K. Dyckerhoff, Dissertation Karlsruhe 1910.

³⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, I, 2. Teil, S. 301.

⁴⁾ 30. Mitteilung vergl. B. 53, 72 [1920].

⁵⁾ G. Schröter, B. 49, 2697 [1916].

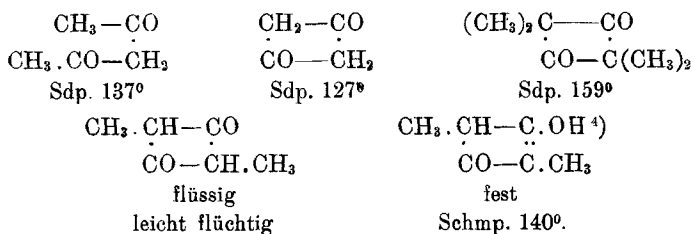
Diese letzteren zeigen vielfach ein anderes Verhalten, da hier bei Einwirkung von Reagenzien leicht Enolisierung erfolgen kann (Formel III).



Der leichte Übergang in die Enolverbindung ist nicht auffallend, da in vielen Fällen beobachtet worden ist, daß der Ringschluß die Enolisierung sehr begünstigt¹⁾.

Cyclobutenolon-Derivate der Formel III hat G. Schröter auch auf anderem Wege erhalten²⁾, und zwar durch Kondensation von Dialkyl-aceton-dicarbonester. Er nimmt aber an, daß diese die eigentlichen Cyclobutandion-Derivate sind, während er die Verbindungen der Formeln I und II. die polymeren Ketene, als Molekülverbindungen ansieht. Das stimmt aber sowohl mit den physikalischen als mit den chemischen Eigenschaften dieser Körper nicht überein.

Die Cyclobutenolone haben ganz andere physikalische Eigenschaften als die Cyclobutandion-Derivate; die ersteren sind feste, geruchlose Körper, die als Hydroxylverbindungen schwer flüchtig und nicht unzersetzt destillierbar sind³⁾. Die aliphatisch substituierten Cyclobutandione sind teils flüssig, teils fest, wie Ketone leicht flüchtig und lassen sich unzersetzt destillieren; sie besitzen, wie andere aliphatische Ketone, einen charakteristischen Geruch:



Der starke Unterschied in dem Geruch zwischen dem einfachen Cyclobutandion, das stechend riecht, und dem Tetramethyl-cyclobutandion, das einen Campher-Geruch besitzt, ist nicht auffallend, da

¹⁾ Vergl. z. B. W. Dieckmann, B. 35, 3201 [1902].

²⁾ G. Schröter und Stassen, B. 40, 1694 [1907]; B. 49, 2697 [1916].

³⁾ Hierher gehören auch die Cyclobutenolon-carbonester Schröters, die dieser auch für Cyclobutandion-carbonester ansieht.

⁴⁾ Vergl. auch die Eigenschaften von Diphenyl-cyclobutandion und Diphenyl-cyclobutenolon, B. 44, 533 [1911].

die Methylgruppen auch in anderen Fällen einen Campher-Geruch, z. B. bei dem Pinakolin, hervorrufen.

Die Cyclobutenolone sind viel stärker sauer, als die gewöhnlichen Enolverbindungen, sie lassen sich als einbasische Säuren titrieren und zersetzen Carbonate; in verschiedenen anderen Fällen erhöht der Ringschluß bedeutend den sauren Charakter der Enolverbindungen¹⁾.

Der wesentliche Grund, der Schröter veranlaßt, diese Verbindungen nicht als Säuren anzusehen, ist die Reaktionsträgheit gegen gepulvertes Natrium oder Kalium in Xylol. Da aber bei Alkohol-Zusatz flotte Salzbildung erfolgt, so möchte ich dieses Verhalten eher mit den bekannten Passivitätserscheinungen vergleichen; es scheint mir nicht gegen die Auffassung der Verbindungen als Säuren zu sprechen.

Verhalten bei höherer Temperatur.

Was das Verhalten der beiden Ringsysteme bei höherer Temperatur betrifft, so werden die Cyclobutenolone beim Erhitzen zersetzt, während die Cyclobutandion-Derivate mehr oder weniger leicht Vier-ring-Spaltung erleiden.

Über das Verhalten des Cyclobuten-Ringes bei höherer Temperatur ist überhaupt noch wenig bekannt²⁾. Auf alle Fälle kann man hier nicht das gleiche Verhalten, wie beim Cyclobutan-Ring erwarten. Die Cyclobutandion-Derivate sind im Vergleich zu den einfachen Cyclobutan-Derivaten unbeständig, weil hier der Ring, wie schon in der voranstehenden Arbeit angeführt wurde, durch die beiden Carbonylgruppen gelockert ist. Die Entpolymerisation ist allerdings nur bei völlig substituierten Cyclobutandion-Derivaten beobachtet, die in Keto-ketene zerfallen; bei den mit Wasserstoff substituierten ist ein Zerfall in Aldo-ketene sehr unwahrscheinlich, weil diese sehr unbeständig sind³⁾.

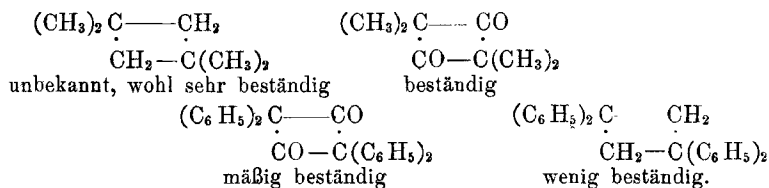
Die völlig substituierten Cyclobutandion-Derivate zeigen weiter große Unterschiede in der Beständigkeit bei höherer Temperatur. Tetramethyl-cyclobutandion zerfällt erst bei starkem Erhitzen, das Tetraphenylderivat ist schon etwas unbeständiger; bei diesem Körper hätte man, hauptsächlich wenn man ihn mit dem unbeständigen Te-

¹⁾ Vergl. Vorländer, A. 320, 117, ferner A. 308, 189.

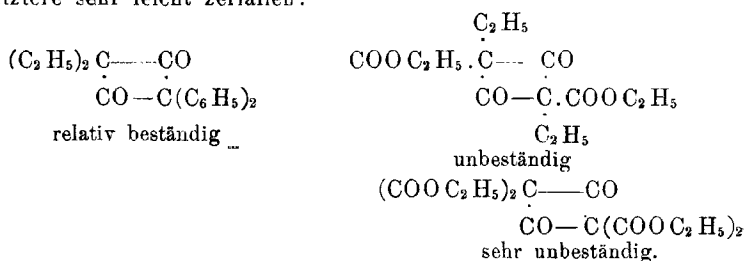
²⁾ R. Willstätter und J. Bruce, B. 40, 3979 [1907].

³⁾ Das Verhalten des unsubstituierten Cyclobutandions in der Hitze ist noch zu untersuchen; da das Keten bei hoher Temperatur recht beständig ist, dürfte dieser Ring sich voraussichtlich entpolymerisieren lassen.

traphenyl-cyclobutan vergleicht, hier wie bei anderen Reaktionen einen leichteren Zerfall des Ringsystems erwarten sollen¹⁾:

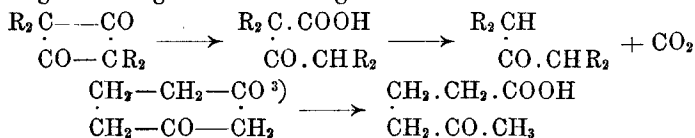


Ganz besonders unbeständig sind die Cyclobutandion-dicarbonester, da hier drei Carbonylgruppen an einem Kohlenstoff gebunden sind²⁾. Vergleicht man die verschiedenen Produkte, so findet man, daß der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonester beständiger ist, als das Diphenylderivat und der Cyclobutandion-tetracarbonester, welche letztere sehr leicht zerfallen:

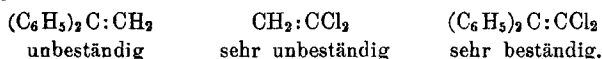


Verhalten gegen Reagenzien.

Die Cyclobutandion-Derivate zeigen weiter die mannigfaltigen Reaktionen der β -Diketone. Mit Alkalien resp. mit Natriumäthylat werden sie aufgespalten, ähnlich wie die Dihydro-resorcin-Derivate. Beim Tetramethyl- und dem Tetraphenyl-cyclobutandion verläuft die Spaltung nach folgender Gleichung:



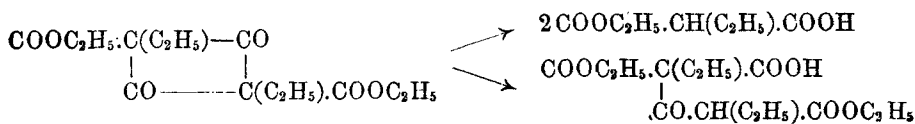
¹⁾ Nicht immer führt eine Häufung von Gruppen, die Reaktionsfähigkeit hervorrufen, in einem Molekül größere Unbeständigkeit hervor; z. B. leiten sich vom Äthylen das unbeständige *asymm.* Diphenyl-äthylen und das sehr unbeständige *asymm.* Dichlor-äthylen ab, während das Diphenyl-dichlor-äthylen recht stabil ist:



²⁾ Das Gleiche gilt auch für das polymere Keto-keten, das in der folgenden Arbeit beschrieben ist.

³⁾ Daß Dihydro-resorcin reagiert hier in der tautomeren Form.

Die Cyclobutandion-dicarbonester sind nicht nur β -Diketone, sondern enthalten auch eine β -Keto-estergruppe; sie können daher entweder als β -Diketone nach dem obigen Schema gespalten werden, oder auch als β -Keton-carbonester zweimal die Säurespaltung erleiden; beide Reaktionen wurden bei dem Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonester beobachtet, der mit Wasser in Diäthyl-aceton-dicarbonester übergeht, mit alkoholischem Natron dagegen zur Äthylmalonsäure verseift wird¹⁾:



Hierher gehören die Spaltungen mit Natriumäthylat, die G. Schröter beobachtet hat²⁾. Und es sei hier nur darauf hingewiesen, daß das einfache Cyclobutandion, weil es keine Keton-carbonester-Gruppe besitzt, entsprechend den Schröterschen Beobachtungen nicht zweifach mit Natriumäthylat aufgespalten werden kann, sondern als Diketon in Acetessigester übergeht³⁾.

Bei den wasserstoff-substituierten Cyclobutandion-Derivaten endlich kompliziert sich die Reaktion dadurch, daß neben der Spaltung Enolisierung erfolgen kann. Läßt man auf Diphenyl-cyclobutandion Alkalien einwirken, so erfolgt in der Hauptsache Enolisierung und die Diketon-Spaltung nur in untergeordnetem Maße⁴⁾. Beim Dimethyl-cyclobutandion⁵⁾, das allerdings noch nicht rein hergestellt werden konnte, scheint die Spaltung leichter vor sich zu gehen, und beim einfachen Cyclobutandion endlich ist die Enolverbindung noch gar nicht beobachtet. Hier tritt, wie es scheint, nur die Spaltung ein:

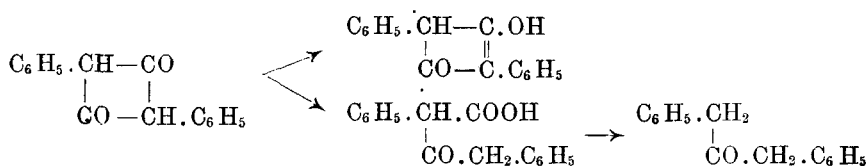
¹⁾ B. 44, 512 [1911].

²⁾ vergl. G. Schröter, B. 49, 2741 [1916]. — Ähnliche Spaltungen sind schon früher von mir beobachtet worden, und sie sind z. B. in der Dissertation von S. Schotz, Zürich 1914, bei der Spaltung eines Cyclobutandion-Derivates der Campher-Reihe angewandt worden, vergl. die folgende Arbeit.

³⁾ Daß sich bei diesen Spaltungen mit Natriumäthylat Malonester bildet und nicht Malonestersäuren, ist nicht weiter auffallend. Ähnliches ist schon früher bei analogen Spaltungen beobachtet. Vergl. W. Dieckmann, B. 33, 2681 [1900], über ganz ähnliche Spaltungen der disubstituierten Acetessigester.

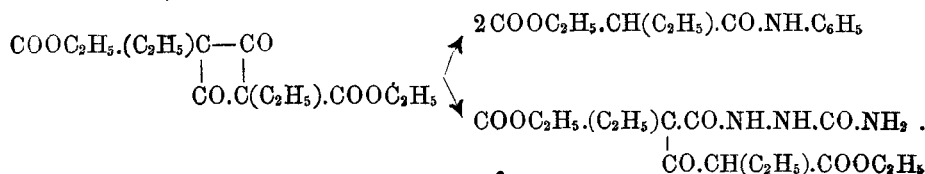
⁴⁾ Die Cyclobutenolon-monocarbonester Schröters (vergl. l. c. S. 2718) können entweder zu den Cyclobutenolonen verseift oder als Acetessigester-Derivate zu Dialkyl-aceton-dicarbonestern aufgespalten werden.

⁵⁾ Staudinger und Bereza, B. 44, 533 [1911].

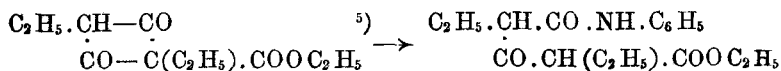


Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wird auch das Verhalten der Cyclobutandion- und Cyclobutenolon-Derivate gegen Keton-Reagenzien, Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid verständlich.

Das stabile Tetramethyl-cyclobutandion verhält sich wie ein Diketon. Es liefert ein Dioxim und Disemicarbazon¹⁾. Das Diphenyl-cyclobutandion wird mit Ammoniak zu Diphenyl acetamid aufgespalten; mit Semicarbazon erhält man dagegen ein Disemicarbazon²⁾; bei den sehr instabilen Cyclobutandion-dicarbonestern dagegen können keine Keton-Reaktionen mehr festgestellt werden. Sie werden entweder einseitig oder beiderseitig aufgespalten; z. B. geht der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonester mit Anilin in Malonesteranilid über, mit Semicarbazid erhält man dagegen ein Aceton-dicarbonester-Derivat³⁾:



Die Cyclobutenolon-monocarbonester Schröters können nur einseitig aufgespalten werden und liefern beim Behandeln mit Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin Derivate der Dialkyl-aceton-dicarbonensäure⁴⁾:



Das Dimethyl-cyclobutenolon schließlich liefert ebenfalls ein Dioxim und ein Monophenylhydrazon, und diese Reaktion soll nach Schröter ebenfalls die β -Diketon-Formulierung der Verbindungen beweisen, die meiner Auffassung nach Enolderivate sind⁶⁾. Auch in

¹⁾ Vergl. Wedekind und W. Weißwange, B. 39, 1631 [1906].

²⁾ Das Disemicarbazon des Diphenyl-cyclobutandions ist in der Dissertation von St. Bereza (Karlsruhe 1910) beschrieben; aber dort ist es nicht rein erhalten worden, und seine Konstitution wurde nicht sicher erkannt.

³⁾ B. 44, 523 [1911].

⁴⁾ Vergl. G. Schröter, B. 49, 2723 [1916].

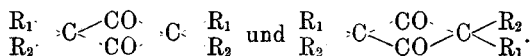
⁵⁾ In der tautomeren Form.

⁶⁾ l. c. S. 2735.

anderen Fällen ist beobachtet, daß ausgesprochene Enolverbindungen, z. B. das Phloroglucin und das Dihydro-resorcin, sich gegenüber Hydroxylamin wie Ketone verhalten; in Lösung können selbst die ausgesprochenen Enolverbindungen in der tautomeren Form reagieren.

Vergleicht man also die verschiedenen polymeren Ketene, so lassen sich ihre mannigfaltigen Reaktionen völlig mit der Vierring-Formel erklären, und es ist meiner Meinung nach kein Grund vorhanden, sie als Molekülverbindungen anzusehen. Der Unterschied zwischen dem beständigen Tetramethyl-cyclobutandion, das auch von G. Schröter als Cyclobutan-Derivat angesprochen wird, und den unbeständigen Cyclobutandion-dicarbonestern kann durch die verschiedene Substitution erklärt werden¹⁾.

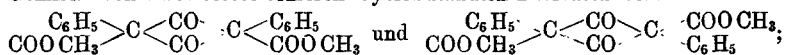
Schließlich sind von einem asymmetrisch disubstituierten Keten zwei stereoisomere Cyclobutandion-Derivate erhalten worden; diese Cyclobutandion-Derivate sind als carbonyl-substituierte Produkte, wie die polymeren Keten-carbonester, sehr unbeständig. Das Auftreten von Stereoisomeren²⁾ beweist aber, daß in den dimeren Ketenen keine Molekülverbindungen vorliegen können; denn diese Stereoisomerie kann nur bei einer festen Bindung auftreten, wenn es überhaupt einen Zweck hat, einen Unterschied zwischen einer Nebenvalenz- und einer Hauptvalenz-Bindung zu machen³⁾:



¹⁾ Der Beweis für die Schrötersche Auffassung ist scheinbar dadurch gegeben, daß ein isomerer Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonester hergestellt wurde, der ganz andere Eigenschaften, als der polymere Methylketen-carbonester hat. Ich selbst habe diesen Körper bisher nicht herstellen können; aber die Reaktionen, hauptsächlich das Verhalten gegen Brom, scheinen mir sehr gut mit der von Schröter aufgestellten Formel I. auf S. 2702 vereinbar zu sein; die Verbindung ist also kein Cyclobutandion, sondern ein Cyclobutenolon-Derivat.

²⁾ Vergl. die nachfolgende Arbeit von P. Schotz (Dissertation, 1914).

³⁾ Auch in dem polymeren Phenylketen-carbonester liegt vermutlich ein Gemisch von zwei stereoisomeren Cyclobutandion-Derivaten vor:



denn das Polymerisationsprodukt ist eine dicke, zähe Masse, die auch bei längerem Stehen nicht krystallisiert, während ein Ester obiger Struktur voraussichtlich fest sein sollte.

Zum Beweis der Cyclobutan-Formulierung können schließlich eine Reihe weiterer Arbeiten über Bildung und Zerfall von Vierringen dienen, die zum Teil später folgen sollen.

Zürich, September 1919.

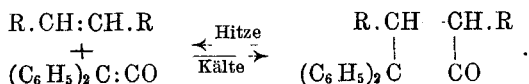
127. H. Staudinger und E. Suter:

Ketene, XXXII.¹⁾: Cyclobutan-Derivate aus Diphenyl-keten und Äthylen-Verbindungen²⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.

(Eingegangen am 13. März 1920.)

Diphenyl-keten vermag sich an ungesättigte Verbindungen anzulagern, entweder mit einem Mol unter Bildung von Vierringen oder mit zwei Molen unter Bildung von Sechsringen³⁾. Gleiche Beobachtungen macht man auch bei der Einwirkung von Diphenyl-keten auf Äthylen-Derivate. Allerdings sind nur wenig Äthylenderivate genügend reaktionsfähig, daß eine Umsetzung erfolgt; es sind dies z. B. Styrol und Styrol-Derivate, *asymm.* Diphenyl-äthylen, Vinyl-äthyläther, Dihydro-benzol, Cyclopentadien und *N*-Methylpyrrol. In den meisten Fällen entstehen Cyclobutanon-Derivate nach folgender allgemeinen Gleichung:



Sämtliche Vierringe zeigen das gemeinsame Verhalten, daß sie beim Erhitzen wieder in die Bestandteile zerfallen. Man könnte sie deshalb für Molekülverbindungen ansehen, wie G. Schröter⁴⁾ die dimolekularen Ketene auffaßt. In der voranstehenden Mitteilung wurde aber gezeigt, daß dieselben Cyclobutanion-Derivate darstellen, und so sind auch die neuen Verbindungen als Cyclobutanone aufzufassen. Die Unbeständigkeit des Vierringes wird hier durch die Phenylgruppen wie durch das Carbonyl bedingt. Daß die neuen Verbindungen im Vergleich zu dem Tetraphenyl-cyclobutanion so unbeständig sind, dürfte durch den asymmetrischen Bau des Moleküls verursacht sein:

¹⁾ XXXI. Mitteilung voranstehend.

²⁾ vergl. E. Suter, Dissertation, Zürich 1920.

³⁾ vergl. Staudinger: Die Ketene, Verlag F. Enke, S. 56

⁴⁾ G. Schroter, B. 49, 2697 [1916].