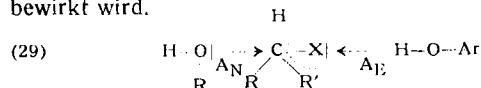


elektrophilen Angriff auf das Halogen-Atom, A_E (X), und durch einen nucleophilen Angriff am Kohlenstoff, A_N (C), bewirkt wird.



Je nach der Bedeutung, die den beiden Angriffen für den Reaktionsmechanismus zukommt, kann dieser mehr dem rein nucleophilen oder dem rein elektrophilen Typ gleichen. Die Symbolisierung wird hier schwierig. Von den beiden möglichen Symbolen



bezeichnet das erste ein Überwiegen des nucleophilen Angriffes, das zweite einen Vorrang des elektrophilen Angriffes.

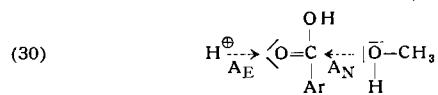
Bei Benzol-Verbindungen ist manchmal eine indirekte Abschätzung des nucleophilen oder elektrophilen Charakters einer Reaktion mit Hilfe der Reaktionskonstanten ρ aus der Hammet-Gleichung⁴⁾ möglich. Dieser Parameter ist ein Maß für die Beeinflussung einer Reaktion durch elektronische Effekte der Substituenten. So charakterisieren positive Konstanten solche Reaktionen, die von elektronen-anziehenden Substituenten begünstigt werden, d. h. die von einem nucleophilen Angriff (alkalische Hydrolyse von Estern aromatischer Carbonsäuren) oder von einem elektrofugen Austritt (Ionisation von Phenolen) ausgelöst werden.

Negative Konstanten gehören zu Reaktionen, die durch einen elektrophilen Angriff (säure Hydrolyse von Benzol-

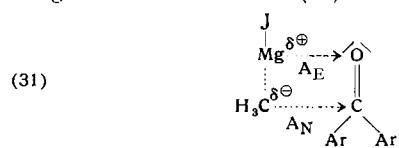
⁴⁾ Vgl. L. P. Hammet, Chem. Rev. 17, 125 [1935]; Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, New York 1940; H. H. Jaffe, Chem. Rev. 53, 191 [1953].

sulfosäuren) oder von einem nucleofugen Austritt (Solvolyse von Benzylchloriden) eingeleitet werden.

Hat die Konstante einen niedrigen Absolut-Wert, so liegt eine Reaktion mit Simultan-Mechanismus vor. Zum Beispiel bedeutet der Wert $\rho = -0,23$, der die Veresterung von Benzoësäure durch Methanol in saurem Medium charakterisiert, daß die Reaktion nicht allein in einem Angriff eines Protons auf das Sauerstoff-Atom besteht, sondern daß daneben gleichzeitig ein nucleophiler Angriff des Alkohols auf das Kohlenstoff-Atom stattfindet (30).



Die Konstante $\rho = + 0,36$, die zur Kondensation von Benzophenon mit Methyl-magnesiumjodid gehört, läßt vermuten, daß neben dem nucleophilen Angriff durch das Carbenat-Ion das Magnesium-Ion eine elektrophile Wirkung auf Sauerstoff ausübt (31).



Die beschriebene Zerlegung von Reaktionsmechanismen in Elementaryoigänge gestattet es also, alle Reaktionen mit ausgeprägtem elektronischem Charakter einfach und sinnvoll zu ordnen. Sie kann in vielen Fällen auch auf komplexe Umwandlungen und selbst auf Reaktionen mit Simultan-Mechanismus angewendet werden.

Übersetzt von Dipl.-Chem. G. Scheuerbrandt, Freiburg/Brsg.
Eingegangen am 27. Januar 1959 [A 997]

Neuere Synthesen mit Kohlenmonoxyd

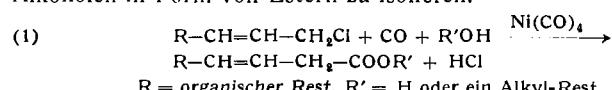
Von Dr. G. P. CHIUSOLI

Istituto di Ricerche „G. Donegani“ der Soc. Montecatini, Novara/Italien

Die Verwendung des Kohlenoxyds in der Oxo-Synthese sowie des Kohlenoxyds und des Acetylens in der Synthese der Acrylsäure haben für Wissenschaft und Technik ein weites Arbeitsgebiet eröffnet. Der Mechanismus dieser Synthesen ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden¹⁾. Es wird über neue Reaktionen von Chlorallyl-Verbindungen mit CO und Acetylen in Gegenwart von Nickelcarbonyl berichtet, bei denen insbes. ungesättigte Carbonsäuren erhalten wurden.

Chlorallyl-Derivate und Kohlenmonoxyd

Bei Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit freier Radikale mit Kohlenmonoxyd prüften wir die Umsetzung von Chlorallyl-Derivaten mit Nickelcarbonyl²⁾ unter einigen Atmosphären Kohlenmonoxyd-Druck. Es gelang, die durch Substitution des Chlors in Anwesenheit von Wasser entstehende Säure als freie Säure bzw. in Gegenwart von Alkoholen in Form von Estern zu isolieren.

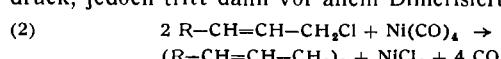


Bei Zimmertemperatur und einigen Atmosphären Kohlenoxyd-Druck benötigt die Reaktion mehrere Tage, bei erhöhten Temperaturen (z. B. 100 °C) und Drucken (z. B. 50 atm) einige Stunden.

¹⁾ W. Reppe: Neue Entwicklungen der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949; G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano u. H. Barbieri, J. Amer. chem. Soc. 76, 4049 [1954]; I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H. W. Sternberg u. H. Greenfield, ebenda 78, 5401 [1956]; R. Clarkson, E. R. H. Jones, P. C. Wailes u. M. C. Whiting, ebenda 78, 6206 [1956].

²⁾ G. P. Chiusoli, Mitteilg. auf dem VIII. Kongreß d. Italien. Chem. Ges., Turin, 27. 5.—3. 6. 1958 (Chim. e l'Ind. 47, 503 [1959]).

Kleine Mengen Säuren bilden sich auch unter Normaldruck, jedoch tritt dann vor allem Dimerisierung ein:

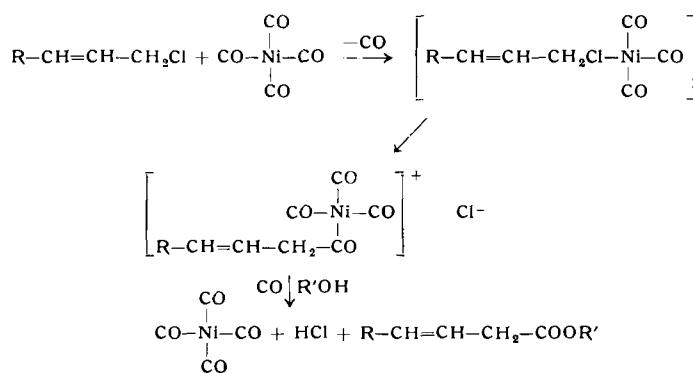


Bei hohen Kohlenoxyd-Drucken und Zimmertemperatur werden alle Reaktionen stark gehemmt. Bei höheren Temperaturen, z. B. 100 °C, ist das nicht mehr der Fall. Wahrscheinlich steht das mit der Stabilität des Nickelcarbonyls im Zusammenhang; das Nickelcarbonyl spaltet während der Umsetzung Kohlenoxyd ab; hoher Kohlenoxyd-Druck wirkt dem entgegen.

Möglicherweise kommt es zur Bildung eines unbeständigen Nickelcarbonyl-Chlorallyl-Komplexes, der zusammen mit dem CO-Druck den Reaktionsablauf in Richtung der Dimerisierung sowie der Carboxylierung fördern kann. Die rote Färbung der Reaktionslösungen gibt einen Hinweis in diesem Sinne.

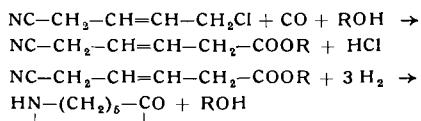
Die obenstehende Gleichung (2) verläuft stöchiometrisch, doch dürfte die Carboxylierung eine katalytisch verlaufende Reaktion sein, da das in Lösung gefundene Nickelchlorid nicht in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Chlor des umgewandelten Chlor-Derivates steht. Man kann annehmen, daß die Carboxylierungsreaktion, die im allgemeinen mit einer Ausbeute von nicht mehr als 40 % verläuft, eine katalytische Reaktion ist, während für den Nickelverbrauch sekundäre Reaktionen verantwortlich sind.

Für den Reaktionsverlauf sei folgendes Schema vorgeschlagen:



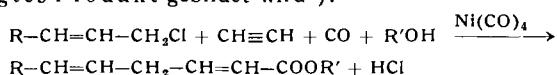
Das hydroxylierende Lösungsmittel bewirkt den Zerfall des Komplexes. Gleichzeitig wird durch das Kohlenoxyd die Carbonyl-Gruppe des Nickelcarbonyls zurückgebildet.

Die Reaktion wurde an mehreren Chlorallyl-Derivaten überprüft. Aus Allylchlorid haben wir die Crotonsäure (welche durch Isomerisierung der Vinylsäure entsteht), aus Crotylchlorid die 3-Pentensäure und aus 1-Chlor-4-cyan-2-butene das Dihydromuconsäure-mononitrit erhalten. Das letztergenannte Nitril ist für die Gewinnung von Caprolactam durch Hydrierung besonders wichtig:



Chlorallyl-Derivate, Kohlenmonoxyd und Acetylen

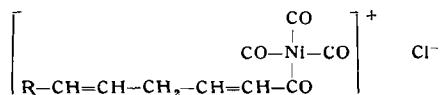
Für die vorstehende Reaktion wurde eine katalytische Komplexzwischenstufe vorgeschlagen, welche eine Struktur analogie mit der Acrylsäure-Synthese³⁾ aus Nickelcarbonyl und Acetylen zu besitzen scheint. Es schien interessant, die Verhältnisse in Anwesenheit von Acetylenen nachzuprüfen. Diese Untersuchung führte zu der überraschenden Beobachtung, daß bei normalem Druck und bei normaler Temperatur aus dem Chlorallyl, Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser oder Alkoholen ein unverzweigtes Produkt gebildet wird⁴⁾:



Diese Reaktion verläuft ohne Zweifel katalytisch, da hohen Ausbeuten oft ein geringer Nickelcarbonyl-Verbrauch (bei Chlorbuten 20 % des stöchiometrischen Wertes) gegenübersteht.

Man wird somit auch hier den obengenannten Komplex annehmen dürfen. Er muß in der ersten Stufe auftreten, um die Umsetzung des Acetylen, welches unter den gleichen Bedingungen allein nicht reagiert, zu erlauben. Das Acetylen seinerseits gibt eine mit der Carbonyl-Gruppe konjugierte Doppelbindung und damit einen viel leichteren Reaktionsablauf.

Der Komplex kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:



Die Reaktion verläuft zwischen 20 °C und 70 °C unter Wärmeabgabe und ist durch die Bildung einer braun-roten Färbung gekennzeichnet.

Sie ist mit vielen Chlorallyl-Derivaten möglich. Es muß sich jedoch um primäre oder sekundäre Chlorallyl-Derivate ohne elektronegativen Substituenten an dem mit der Doppelbindung gebundenen Kohlenstoff handeln.

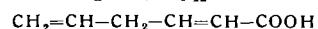
³⁾ H. Kröper in *Houben-Weyl: Methoden d. organ. Chem.*, Bd. IV/2, Thieme, Stuttgart 1955, S. 415.

⁴⁾ G. P. Chiussi, Mitteig. auf dem VIII. Kongreß d. Italien. Chem. Ges., Turin, 27. 5.—3. 6. 1958 (Chim. e l'Ind. 41, 506 [1959]).

So reagieren in den angegebenen Temperaturgrenzen nicht $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ und $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$.

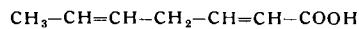
Alkyl-Substituenten haben einen günstigen Einfluß auf die Reaktion. Es ist bekannt, daß die Alkylgruppen dazu neigen, Elektronen zu liefern. Auf diese Weise wird bei dem Allyl-Chlorid eine hyperkonjugierte Struktur begünstigt, welche wahrscheinlich bei der Komplexbildung und der nachfolgenden Reaktion eine wichtige Rolle spielt. Eine ähnliche Wirkung zeigt auch die Phenyl-Gruppe in Konjugation zur Doppelbindung. Die Synthese gestattete es, eine Reihe bisher unbekannter Diencarbonsäuren zu erhalten, die eine konjugierte Doppelbindung in cis-Stellung besitzen.

So wurde aus Allylchlorid die 2,5-Hexadiensäure dargestellt, eine helle Flüssigkeit, Kp_{12} 98—105 °C,

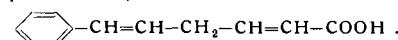


ihr Methylester (Kp_{34} 63—66 °C), Äthylester (Kp_{10} 50 bis 55 °C) und verschiedene andere Ester. Die Ester sind beständig und haben einen angenehmen Geruch.

Crotylchlorid ergab die 2,5-Heptadiensäure (klare Flüssigkeit, Kp_{15} 117—124 °C, Methylester, Kp_{20} 72—75 °C)



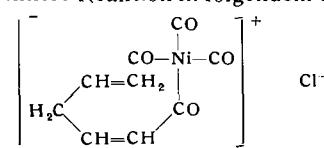
Aus Methallylchlorid wurde die 5-Methyl-2,5-hexadiensäure (helle Flüssigkeit, Kp_{13} 107—112 °C; Methylester, Kp_{18} 65—69 °C), aus 2-Chlor-3-penten die 4-Methyl-2,5-heptadiensäure (ölige Flüssigkeit, Kp_6 102—104 °C) und aus 1-Chlor-3-methyl-2-butene die 6-Methyl-2,5-heptadiensäure (Methylester, Kp_{55} 103—107 °C) gewonnen. 1-Chlor-5,5'-dimethyl-2-hexen bildet die 8,8'-Dimethyl-2,5-nonadiensäure (Methylester, Kp_8 97—100 °C), 1-Chlor-4-cyan-2-butene die flüssige 7-Cyan-2,5-heptadiensäure (Methylester, Kp_7 134—138 °C), 5-Chlor-3-pentensäure die 2,5-Octadien-1,8-disäure (weiß, fest, Fp 85—86 °C, aus Wasser kristallisierbar). Aus 1-Chlor-2-cyclopenten wurde die β -(2-Cyclopenten)-acrylsäure hergestellt, fest, weiß, Fp 48—51 °C, Kp_7 115—118 °C, aus Petroläther kristallisierbar. Die Umsetzung von 1-Chlor-2-cyclohexen führte zu β -(2-Cyclohexen)-acrylsäure, einer öligen Flüssigkeit. Cinnamylchlorid gibt 6-Phenyl-2,5-hexadiensäure, ein weißes, festes Produkt, Fp 64—65 °C, aus Alkohol-Wasser kristallisierbar



Aus 1,8-Dichlor-2,6-octadien wurde die 2,5,9,12-Tetradeca-tetraen-1,14-disäure

$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ als Methylester, Kp_{10} 200—210 °C, gewonnen.

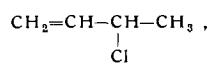
Das Acetylen tritt stets zwischen Allyl-Rest und Kohlenoxyd-Gruppe als mit dem Carboxyl-Rest konjugierte cis-Doppelbindung ein. Neben dem Primärprodukt der Reaktion von Acetylen mit Kohlenoxyd, der Hexadiensäure, wird in sehr kleinen Mengen Phenol gebildet. Dies deutet auf eine innere Reaktion in folgendem Komplex hin:



Größere Mengen Phenol werden bei der Umsetzung in indifferenten Lösungsmitteln erhalten. Die Reaktion scheint allgemein zu sein: so konnte aus Crotylchlorid o-Cresol und aus Methallylchlorid m-Cresol gewonnen werden.

In diesem Zusammenhang wurde eine weitere Beobachtung gemacht. Die Allyl-Umlagerung, die bei prim. Chlor-Derivaten nicht beachtlich ist, ist hingegen bei sek. Chlor-Derivaten sehr erheblich und führt im Falle eines Allylchlorids mit Vinyl-Endgruppe zu einem linearen Produkt.

So gibt isomeres Crotylchlorid, 3-Chlor-1-butene



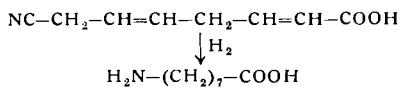
die normale Heptadiensäure, die vorher aus 1-Chlor-2-butene gewonnen worden war. Ähnlich bildet sich aus 3-Chlor-4-cyan-1-butene die 7-Cyan-2,5-heptadiensäure.

Diese Synthese bietet die Möglichkeit, unter milden Bedingungen die Acryl-Gruppe einzulagern. Die Ausbeuten sind im allgemeinen befriedigend. So liegt die Ausbeute an Säuren mit Allylchlorid bei 72%, bei Crotylchlorid um 81%, mit Methallylchlorid bei 78%. Mit Chlorcyanbuten ist die Ausbeute an Methylester beinahe 80%.

Die Säuren und Ester mit konjugierter cis-Doppelbindung zeigen gute Temperaturbeständigkeit. Die trans-Form erhält man im allgem. über die aus den Estern bereiteten Amide.

Erhitzen der oben beschriebenen Umsetzungsprodukte mit Mineralsäuren gibt Produkte, welche teilweise die beiden Doppelbindungen konjugiert enthalten. Unter den Nebenprodukten findet man Lactone. Heißes Alkali führt meist mit hohen Ausbeuten zu Säuren mit konjugierter Doppelbindung, z. B. erhält man aus Hexadiensäure Sorbinsäure.

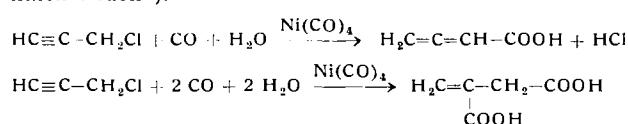
Die Hydrierung der Säuren erlaubt die Gewinnung einiger auch praktisch wichtiger Stoffe. Es sei nur die Hydrierung der 7-Cyan-2,5-heptadiensäure erwähnt, aus welcher 8-Amino-caprylsäure, ein bis heute nicht leicht zugängliches Monomer für Nylon, entsteht.



2.3-Butadiensäure und Itaconsäure aus Propargylchlorid

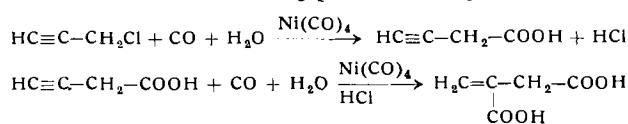
Es schien interessant, das Verhalten von Propargylchlorid in Gegenwart von Kohlenoxyd und Acetylen zu untersuchen. Die Umsetzung unter den üblichen Bedingungen verlief überraschenderweise ohne Reaktion mit Acetyl-

en. Mit einer Ausbeute von ca. 70% gelang es, die 2,3-Butadiensäure und die Itaconsäure zu isolieren, welche sich durch Reaktion mit einem bzw. zwei Kohlenoxyd-Molekülen bilden⁵⁾.



Lösungen niederer Alkohole oder homogene Mischungen indifferenter Lösungsmittel mit hohem Wassergehalt wandeln das Acetylen zur Allen-Gruppe um und lassen primär Butadiensäure entstehen. Mischungen indifferenter Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt begünstigen die Synthese der Itaconsäure.

Man kann für die letzte Synthese annehmen, daß es sich um eine Reaktion der Butinsäure mit Kohlenoxyd in Anwesenheit des während der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs handelt, ähnlich wie bereits früher⁶⁾ dargelegt. In der Tat findet die Synthese der Itaconsäure in einer gepufferten Lösung nicht statt.



Itaconsäure bildet sich auch aus Butadiensäure in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und HCl , jedoch läuft die Reaktion mit der zweiten Carbonyl-Gruppe wahrscheinlich vor der Isomerisierung des Acetylen zur Allen-Gruppe ab. Es wäre aber auch zu erwägen, daß die Bildung eines dem Allylchlorid-nickelcarbonyl ähnlichen Propargylchlorid-nickelcarbonyl-Komplexes der Acetylen-Gruppe des Propargylchlorids das Vermögen zur Anlagerung der nächsten Carboxyl-Gruppe vermittelt.

Wir danken Prof. A. Quilico vom Politecnico di Milano für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Eingegangen am 11. Mai 1959 [A 996]

⁵⁾ G. P. Chiusoli, Chim. e l'Ind. 41, 513 [1959].

⁶⁾ E. R. H. Jones, G. H. Whitham u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1954, 1865.

Zuschriften

Unsubstituierte O-Acyl-hydroxylamine

Von Dozent Dr. G. ZINNER¹⁾

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

Die aus Acethydroximsäure-äthylester erhaltenen O-Acyl-Verbindungen vom Typ I²⁾ lassen sich in inerten Lösungsmitteln (z. B. Dioxan) bei Gegenwart einer nur für einen Hydrolyseschritt ausreichenden Menge Wasser durch Einleiten von HCl quantitativ an der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung aufspalten. Man erhält die analysenreinen Hydrochloride (III) der O-Acylhydroxylamine (II), deren Struktur durch Ausscheidung einer äquimolaren Menge Jods aus Jodid-Lösung³⁾ und durch den negativen Ausfall der Hydroxamsäure-Reaktion mit FeCl_3 erwiesen ist. Die IR-Spektren zeigen, daß bei

ihnen die Salzbildung am N eine gleichstarke kürzerwellige Verschiebung der für die freien Basen gefundenen bzw. nach der *Exner*schen Formel⁴⁾ berechneten $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bewirkt wie eine N-Acylierung zu IV. Bei I tritt die $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung gegenüber dem nicht acylierten Acethydroximsäure-äthylester ($5,98 \mu$) längerwellig verschoben auf (Tab. 1).

Die Acetyl-Verbindung (IIIa) (Zers. 108°C) ist mehrere Tage beständig, dann treten Geruch nach Essigsäure und positive FeCl_3 -Reaktion auf. Die Benzoyl-Verbindung (IIIb) (Zers. 116°C) zeigt dagegen auch nach 3 Wochen keine Zersetzungerscheinungen und unterscheidet sich dadurch von der auf andere Weise hergestellten, sich nach einigen Stunden zersetzen Verbindung vom Fp $70-100^\circ\text{C}$ (Zers.)⁶⁾.

Die den Verbindungen I analogen O-Acylacetoxime $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$, die bei der sauren Hydrolyse ebenfalls Jodid in äquimolarer Menge zu Jod oxydieren⁷⁾, gaben bei der gleichen Behandlung IIIb in nur 20-proz. Ausbeute; an Stelle von IIIa wurde nahezu quantitativ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}\cdot\text{HCl}$ erhalten.

Eingegangen am 19. November 1959 [Z 863]

¹⁾ IX. Mitteil. über Hydroxylamin-Derivate; vorausgehend: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 292/64, 320 [1959]. — ²⁾ G. Zinner, Dtsch. Apoth.-Ztg. 99, 990 [1959]. — ³⁾ Zur Jod-Ausscheidung O-acylierter Hydroxylamine s. a. G. Zinner, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 292/64, 1 [1959]. — ⁴⁾ O. Exner u. M. Horák, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, a) S. 968; b) S. 2992 [1959]. — ⁵⁾ W. P. Jencks, J. Amer. chem. Soc. 80, 4581 [1958]. — ⁶⁾ L. A. Carpiño, C. A. Giza u. B. A. Carpiño, J. Amer. chem. Soc. 81, 955 [1959]. — ⁷⁾ G. Zinner, Chem. Ber. 91, 302 [1958].

Tab. 1. $\text{C}=\text{O}$ und (*) $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungen in μ

F = Film, PS = Paraffin-Suspension, α = Valenzschwingung des „Estercarbonyls“