

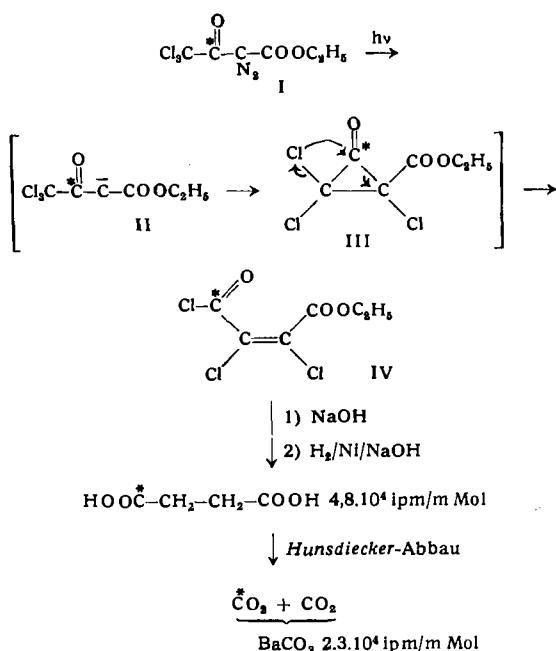
Eine neue Umlagerungsreaktion

Dichlormaleinsäure-äthylester-chlorid aus Trichloracetyl-diazoessigester

Von Prof. Dr. F. WEYGAND und Dipl.-Chem. KLAUS KOCH

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Trichloracetyl-diazoessigsäure-äthylester (I) (F_p 43 °C), erhältlich aus Trichlor-acetylchlorid oder Trichlor-essigsäureanhydrid und Diazoessigester, geht beim Belichten in Benzol oder Acetonitril weder die Wölfsche Umlagerung noch die beim Trifluoracetyl-diazoessigester beschriebenen Reaktionen¹⁾ ein. Als Hauptkomponente (in Benzol belichtet nur diese) isoliert man ein Öl (IV) ($K_{p_{O_2}}$ 54 °C), $C_6H_5Cl_2O_2$. Von den 3 Cl-Atomen wird nur eines durch heißes wäßriges Alkali schnell in Cl^- überführt. Das Reaktionsprodukt liefert u. a. mit Äthanol Dichlormaleinsäure-äthylester²⁾, nach alkalischer Verseifung und Reduktion mit H_2 /Raney-Ni in alkalischen Medium Bernsteinsäure, mit Anilin bei Zimmertemperatur Dichlormaleinsäure-N-phenylimid (Fp 199 °C) und in der Wärme unter Addition von Anilin an die Doppelbindung und HCl-Abspaltung 2-Chlor-3-anilino-maleinsäure-N-phenylimid (Fp 189 °C). Das Belichtungsprodukt stellt demnach das 2,3-Dichlor-maleinsäure-äthylester-chlorid dar, das durch eine neuartige Umlagerungsreaktion aus dem primär bei der Belichtung von I entstehenden Trichloracetyl-carbäthoxy-carben (II) hervorgeht. Hierbei findet eine Vertauschung der C-Atome 3 und 4 statt, wie durch einen Versuch mit Trichloracetyl-diazoessigester-[3-¹⁴C] bewiesen wurde: Das erhaltene Säurechlorid wurde, wie oben beschrieben, in Bernsteinsäure überführt und dieses dem Hunsdiecker-Abbau unterworfen³⁾. Das hierbei als Bariumcarbonat isolierte Kohlendioxyd zeigte 48 % der mol. Aktivität der Bernsteinsäure (ber. 50 %).



Die Umlagerungsreaktion ist am einfachsten zu erklären durch eine intramolekulare Carben-Einschiebungsreaktion in eine C-Cl-Bindung⁴⁾ zu einem Cyclopropanon-Derivat (III), das instabil ist und unter Verschiebung von Chlor (anionisch) unter Ringsprengung in IV übergeht. Der letzte Schritt ähnelt der Faworski-Umlagerung⁵⁾.

Ein eingegangen am 8. Juli 1961 [Z 113]

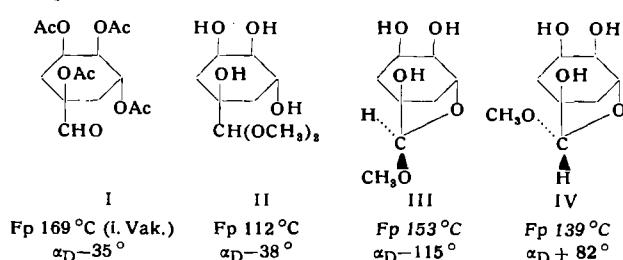
¹⁾ F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 70, 506 [1958]; F. Weygand, H. Dworschak, K. Koch u. St. Konstas, ebenda 73, 409 [1961]. — ²⁾ Nach dem IR-Spektrum, dem K_p , dem Brechungsindex und dem Gaschromatogramm identisch mit der aus Dichlormaleinsäure-dichlorid (L. Leder, J. prakt. Chemie (2) 130, 258 [1931]) und Äthanol dargestellten Verbindung. — ³⁾ Ein Modellversuch mit Bernsteinsäure-[2,3-¹⁴C] zeigte, daß der Hunsdiecker-Abbau angewandt werden kann. In diesem Fall enthielt das Kohlendioxyd < 1 % der Aktivität. — ⁴⁾ V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 627, 22 [1959]; F. W. Kirmse, Angew. Chemie 73, 161 [1961]. — ⁵⁾ A. S. Kende: Organic Reactions 11, 261, J. Wiley u. Sons, New York 1960.

Chinaldehyd

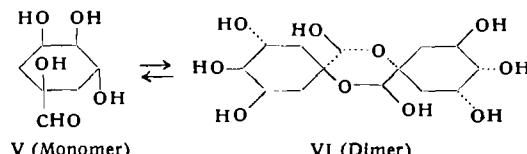
Von Prof. Dr. R. GREWE und Dr. H. HAENDLER

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die katalytische Reduktion des Tetraacetyl-chinasäurechlorids¹⁾ nach Rosenmund bei Gegenwart von Pd-BaSO₄ (ohne Bremssmittel) in siedendem Xylo liefert den Tetraacetyl-chinaldehyd (I), der aus der Reaktionslösung beim Abkühlen fast quantitativ auskristallisiert.



Die Acetyl-Gruppen lassen sich durch Umesterung mit Methanol-HCl entfernen, wobei als Hauptprodukt II entsteht; außerdem bilden sich die beiden Methyl-lactolide III und IV. II spaltet beim Erhitzen Methanol ab unter Bildung von III.



Werden die Acetyl-Gruppen von I durch Umesterung mit Methanol-Natriummethylat („Zemplén“) abgespalten, so erhält man den freien, nicht kristallisierenden, monomeren Aldehyd V im Gemisch mit dem Dimeren VI. Das Gleichgewicht zwischen V und VI wird durch Alkali bzw. Mineralsäuren oder durch Erwärmen rasch herbeigeführt. In neutraler Lösung kann man die Formen trennen bzw. papierchromatographisch nebeneinander nachweisen.

Aminolyse von I liefert ein Aldehydammonium-Derivat, aus dem man durch Zerlegung mit verd. Oxalsäure-Lösung und schonender Aufarbeitung den reinen monomeren Aldehyd V erhalten kann.

Der neue Aldehyd ist wichtig zur Synthese von Chinasäure-Abkömmlingen mit längerer Seitenkette²⁾.

Ein eingegangen am 3. Juli 1961 [Z 111]

¹⁾ H. O. L. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 775 [1921]. — ²⁾ R. Grewe u. E. Nolte, Liebigs Ann. Chem. 575, 1 [1952].

Nitrosyl-hydrogenfluorid

Von Prof. Dr. F. SEELE^{*)} und Dipl.-Chem. W. BIRNKRAUT

Laboratorium für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Leitfähigkeitsmessungen und die zu einer intensiven Violett-färbung führende Stickoxyd-Reaktion des Stickoxyd-Kations ($NO + NO^+ \rightarrow N_2O_4^+$) zeigen, daß sich Distickstofftrioxid¹⁾, Alkalimetallsalze¹⁾ und Ester der salpetrigen Säure, Distickstoff-tetroxyd und Nitrosylschwefelsäure in flüssigem Fluorwasserstoff unter Bildung von Lösungen des elektrolytisch dissozierten, solvatisierten Nitrosylfluorids, $NO^+F(HF)_n$ („Nitrosyl-hydrogen-fluorid“) auflösen (daneben entstehen Wasser bzw. Alkalifluorid und Wasser, Alkohole, Salpetersäure oder Schwefelsäure). Im Hinblick auf die Polarität der Stickstoff-Halogen-Bindung ist überraschend, daß auch Nitrosylchlorid und -bromid oberhalb -40 °C mit flüssigem Fluorwasserstoff zu Nitrosyl-hydrogen-fluorid reagieren:



(Offensichtlich ist diese Umsetzung auf Grund der Komplexbildung $F^- + HF \rightarrow FHF^-$ und der Unlöslichkeit der anderen Halogenwasserstoffe in flüssigem Fluorwasserstoff möglich). Da sich an Stelle von Nitrosylchlorid auch Stickoxyd und Chlor im Molverhältnis 2:1 verwenden lassen, sind Lösungen von Nitrosyl-fluorid in flüssigem Fluorwasserstoff leicht zugänglich geworden.

Unerwartet sind der hohe Siedepunkt (+94 °C) und Erstarzungspunkt (~ 1 °C) des azeotropen Gemisches $NOF + 3,1 HF$, dessen Zusammensetzung nahezu der Verbindung Nitrosyl-tri-