

Abb. 1. Struktur von (12) im Kristall.

Die beschriebene Reaktionsfolge erwies sich somit als schneller, effizienter Weg zum polycyclischen Gerüst der Naturstoffe (1)–(3).

Arbeitsvorschrift

(10): Eine Lösung von 230 mg (1.0 mmol) (9) in 12.5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde unter Argon bei -20°C unter Rühren zu $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (25:12.5 mL) getropft. Nach 5 min wurde die Reaktionsmischung mit 200 mL CH_2Cl_2 verdünnt, dann nacheinander mit H_2O (dreimal je 50 mL) und gesättigter NaHCO_3 -Lösung (zweimal je 50 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Solvens und präparativer Dünnschichtchromatographie (DC) (Silicagel, 2.5% CH_3OH in Ether) wurden 150 mg (10) (80%) als farblose Kristalle erhalten, die aus Ether/Pentan umkristallisiert wurden.

(11): Zu einer bei 0°C mit Butadien gesättigten Lösung von 188 mg (1.0 mmol) (10) in 2 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von 390 mg (1.5 mmol) SnCl_4 in 6 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 getropft. Es wurde 2 h gerührt, währenddessen die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmte. Dann wurden 10 g Eis und 200 mL Ether zum Reaktionsgemisch gegeben; die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit 20 mL H_2O , 20 mL gesättigter NaHCO_3 - und 20 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abdampfen des Solvens wurde der Rückstand aus Chloroform/Ether umkristallisiert; Ausbeute: 235 mg (97%), farblose Kristalle.

(12): Zu einer Lösung von 188 mg (1.0 mmol) (10) und 244 mg (2.0 mmol) 1-Acetoxybutadien in 6 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde unter Argon bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 260 mg (1.0 mmol) SnCl_4 in 4 mL CH_2Cl_2 getropft. Nach 30 min bei 0°C wurden wie bei (11) Eis und Ether zugegeben und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde durch präparative DC (Silicagel, 10% Aceton in CH_2Cl_2) und Umkristallisation aus Ether/Petrolether gereinigt; Ausbeute: 269 mg (90%), farblose Kristalle.

Eingegangen am 5. März 1981 [Z 844]

[1] W. Dalziel, B. Hesp, K. M. Stevenson, J. A. J. Jarvis, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 2841.

[2] P. S. Manchand, J. D. White, H. Wright, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 95, 2705 (1973).

[3] a) Aphidicolin: E. J. Corey, M. A. Tius, J. Das, J. Am. Chem. Soc. 102, 1744 (1980); J. E. McMurry, A. Andrus, G. M. Visander, J. H. Musser, M. A. Johnson, ibid. 101, 1331 (1979); B. M. Trost, Y. Nishimura, K. Yamamoto, ibid. 101, 1328 (1979); b) Stemodinon und Stemodin: E. J. Corey, M. A. Tius, J. Das, ibid. 102, 7612 (1980).

[4] Dieser Reaktionstyp wurde bei der Totalsynthese von Gibberellinen angewendet: L. Lombardo, L. N. Mander, J. V. Turner, J. Am. Chem. Soc. 102, 6626 (1980).

[5] D. J. Beames, L. N. Mander, Aust. J. Chem. 27, 1257 (1974).

[6] Struktur (10) ist das Isomer, das den Bau von Aphidicolin (1) hat; das andere Enantiomer, das bei dieser Reaktion ebenfalls entstand, ist wie (2) und (3) gebaut.

[7] Wir danken Dr. P. Carroll (Department of Chemistry, University of Pennsylvania) für die Hilfe bei der Röntgen-Strukturanalyse von (12).

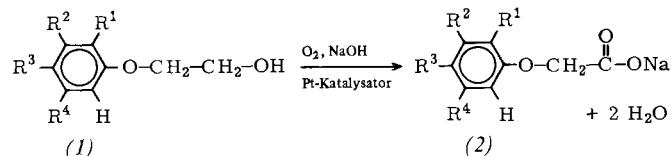
Aktivierung von Oxidationen mit Sauerstoff an Platinmetallen am Beispiel der Umwandlung von 2-Phenoxyethanolen zu Phenoxyessigsäuren

Von Helmut Fiege und Karlfried Wedemeyer^[*]

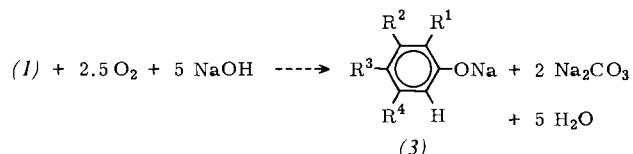
Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Phenoxyessigsäuren sind wertvolle Zwischenprodukte und als Wuchsstoffherbizide von wirtschaftlicher Bedeutung^[1]. Technisch hergestellt werden sie vorwiegend durch Erhitzen der entsprechenden Phenole mit Monochloressigsäure in wässriger Natronlauge^[2].

Da Alkohole sich in wässrig-alkalischem Medium mit O_2 (Luft) an Platin-Katalysatoren oft selektiv zu Carbonsäuren oxidieren lassen^[3], könnten auf diese Weise die aus Phenolen durch Reaktion mit Ethylenoxid gut zugänglichen 2-Phenoxyethanole (1) in die Phenoxyessigsäuren (2) umgewandelt werden.



Solche Oxidationen sind bereits intensiv untersucht worden^[4], jedoch waren die Katalysatorleistung, die erforderlichen Reaktionsbedingungen sowie die Ausbeute unbefriedigend. Die Umsetzung von (1) nach (2) ging mit einem unerwünschten, oxidativen Abbau an der Hydroxyethylgruppe einher, der zum Phenol (3) und zu CO_2 (Na_2CO_3) führte^[4b].



Wie wir nun fanden, läßt sich die Reaktion erheblich verbessern, wenn man dem Reaktionsgemisch sehr geringe Anteile Bismut oder Blei als Aktivator und gegebenenfalls noch Cadmium als Coaktivator zusetzt^[5]. Dadurch werden an relativ geringen Mengen des Kontakts *bereits bei Normaldruck in kurzer Zeit nahezu quantitative Ausbeuten* möglich. Die 2-Phenoxyethanol-Konzentrationen können deutlich höher als bisher üblich gewählt und der Kontakt sehr oft wiederverwendet werden, ohne daß die Ausbeute erkennbar sinkt^[6].

Tabelle 1 zeigt den Einfluß von Blei-, Bismut- und Cadmium-Zusätzen auf die Oxidation von 2-Phenoxy-ethanol an platinhaltiger Aktivkohle. Es wird an dem nur 1% Platin enthaltenden Kontakt praktisch nicht oxidiert. Eine Oxidation findet erst statt, wenn Blei oder Bismut zugegen sind. Eine weitere Verbesserung tritt ein, wenn zusätzlich Cadmium, z. B. als $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, zum Reaktionsgemisch gegeben wird. Besonders ausgeprägt ist die Wirkung dieses Coaktivators in Kombination mit Blei. Dieses System unterbindet den oxidativen Abbau des Edukts fast vollständig und steigert zudem die Oxidationsgeschwindigkeit.

[*] Dr. H. Fiege [+] Dr. K. Wedemeyer
Bayer AG, OC-Forschung 2
D-5090 Leverkusen 1

[+] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Einfluß von Blei-, Bismut- und Cadmium-Zusätzen auf die Oxidation von 2-Phenoxyethanol (0.1 mol) zu Phenoxyessigsäure in Natronlauge (5 N, 100 mL) an einem Platin/Aktivkohle-Kontakt (0.65 g mit 1% Platingehalt) bei 70°C mit O₂ unter Normaldruck.

Aktivator [a]	Coaktivator [b]	O ₂ -Aufnahme [mol]	t [h]	Ausb. [%] [c]
ohne	ohne	0.0	6	0 [d]
Pb	ohne	0.1	6	34
Bi	ohne	0.1	6	35
Pb	Cd	0.1	3.5	98 [e] [f]
Bi	Cd	0.1	6	53
ohne	Cd	0.0	6	0 [d]

[a] 5 · 10⁻⁴ mol Blei(II)- oder Bismut(III)-nitrat. [b] 1 · 10⁻⁴ mol Cadmium(II)-nitrat. [c] Der nicht für Phenoxyessigsäure verbrauchte O₂-Anteil baut eine entsprechende Menge 2-Phenoxyethanol zu Phenol ab. [d] 2-Phenoxyethanol unverändert zurückgewonnen. [e] Fp = 98.5–99°C. [f] Ausbeute bei 50 oder 60°C = 100%.

Nach Aufnahme der stöchiometrisch zur Phenoxyessigsäure-Bildung erforderlichen Sauerstoffmenge kommt die Oxidation zum Stillstand.

An Palladium-Kohle-Kontakten kann in Gegenwart von Blei oder Bismut als Aktivator bereits ohne Dotierung mit Cadmium eine nahezu quantitative Umsetzung (1)→(2) erzielt werden. Ohne diesen Zusatz ist die Reaktionszeit erheblich länger und die Ausbeute schlecht (Tabelle 2); außerdem kommt die Reaktion dann nach Aufnahme der stöchiometrisch zur Phenoxyessigsäure-Bildung erforderlichen Sauerstoffmenge noch nicht zum Stillstand. Als Nebenprodukt entsteht in erheblichem Ausmaß Phenol.

Die Reaktion verläuft auch mit einigen substituierten 2-Phenoxyethanolen^[7] mit sehr guten Ausbeuten (Tabelle 3), obwohl die Bedingungen noch nicht optimiert sind.

Tabelle 2. Einfluß von Blei- und Bismut-Zusätzen auf die Oxidation von 2-Phenoxyethanol (0.1 mol) zu Phenoxyessigsäure in Natronlauge (1.1 N; 100 mL) an einem Palladium/Medicinalkohle-Kontakt (0.65 g mit 5% Palladiumgehalt) bei 90°C mit O₂ unter Normaldruck.

Aktivator [a]	0.1 mol O ₂ aufgenommen in h	Ausb. [%]
ohne	10 [b]	40 [d]
Pb	1.75 [c]	93
Bi	1.5 [c]	100

[a] 5 · 10⁻⁴ mol Blei(II)-nitrat oder 5 · 10⁻⁵ mol Bismut(III)-nitrat. [b] O₂-Aufnahme kommt nach dieser Zeit noch nicht zum Stillstand. [c] Ende der O₂-Aufnahme. [d] Siehe Tabelle 1, Fußnote [c].

Tabelle 3. Substituierte Phenoxyessigsäuren durch Oxidation substituierter 2-Phenoxyethanole (0.05 mol) in Natronlauge (1.3 N; 100 mL) mit O₂ unter Normaldruck bei 90°C an 0.65 g Medicinalkohle mit 10% Palladiumgehalt in Gegenwart von 5 · 10⁻⁵ mol Bismut(III)-nitrat als Aktivator.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	0.05 mol O ₂ aufgenommen in h	Ausb. [a] [%]	Fp [b] [°C]
H	H	H	H	1.0	100	98.5–99
H	H	CH ₃	H	0.75	99	137–138
H	CH ₃	CH ₃	H	1.0	95	161–162
H	H	C(CH ₃) ₃	H	0.75	98	81–92
H	H	Cl	H	1.25	94	153–156
CH ₃	H	Cl	H	2.0	98	117–118
H	CH ₃	Cl	CH ₃	1.0	92	144–147
Cl	H	Cl	H	1.5	95	126–136 [c]
Cl	H	Cl	Cl	1.5	95	147–152
H	H	OCH ₃	H	1.0	97	111–112

[a] Nach Ansäuern auf pH = 1 mit Ether extrahiert und im Extrakt acidimetrisch bestimmt. [b] Unkorrigierter Fp des Extrakts (Rohsäure). Die Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen und zutreffende IR- und NMR-Spektren. [c] Verunreinigt durch 2,6-Dichlorphenoxy-essigsäure.

Arbeitsvorschrift^[5]

In ein mit Rührer, Innenthermometer und O₂-Zuleitung versehenes, über einen Außenmantel thermostatisierbares, zylindrisches Glasgefäß (250 mL, 5–6 cm Innendurchmesser) werden 0.65 g pulverförmige Pd-haltige Medicinalkohle mit 10% Pd-Gehalt, 25 mg Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, 100 mL 1.3 N Natronlauge und 0.05 mol 2-Phenoxyethanol eingebracht (Tabelle 3).

Nach Verdrängen der Luft aus dem Reaktionsgefäß mit O₂ wird unter Rühren (ca. 1500 Umdrehungen pro min) auf 90°C erwärmt und dann solange O₂ aus einer kalibrierten Bürette mit Manostat unter Normaldruck in die Mischung eingeleitet, bis die O₂-Aufnahme zum Stillstand kommt; im allgemeinen sind dann 0.05 mol O₂ aufgenommen.

Nach Abfiltrieren des Kontaktes von der noch warmen Lösung und Nachwaschen mit etwas Wasser wird das Filtrat mit 20proz. Schwefelsäure auf pH = 1 angeseuert und fünfmal mit 50 mL Ether extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen bleibt die Phenoxyessigsäure (Tabelle 3) zurück.

Eingegangen am 27. April 1981 [Z 841]

- [1] a) R. Wegler, L. Eue in R. Wegler: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Springer, Berlin 1977, Bd. 5, S. 180ff.; b) G. Jäger in K. H. Büchel: Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Thieme, Stuttgart 1977, S. 133ff.
- [2] H. Arold in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1975, Bd. 9, S. 578ff. Unbefriedigend ist bei diesem Verfahren unter anderem, daß aus dem gesamten zur Chloressigsäure-Herstellung erforderlichen Chlor letztlich Natriumchlorid entsteht, und daß die Chloressigsäure zur Erzielung eines vollständigen Phenolumsatzes in hohem Überschuß verwendet werden muß; ihr Hydrolyseprodukt, die Glycolsäure, belastet zudem die Abwasseraufbereitung.
- [3] K. Heyns, H. Paulsen in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1960, Bd. 2, S. 208ff.; K. Heyns, H. Paulsen, G. Rüdiger, J. Weyer, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 285 (1969).
- [4] a) I. Ioffe, Yu. T. Nikolaev, M. S. Brodskii, Kinet. Katal. 1, 112 (1960); I. Ioffe, Yu. T. Nikolaev, ibid. 2, 145 (1961); b) I. Ioffe, Yu. T. Nikolaev, G. A. Sukhareva, Russ. J. Phys. Chem. 42, 142 (1968).
- [5] H. Fiege, K. Wedemeyer, DOS 2851788 (1978), Bayer AG.
- [6] Für die Aktivatorwirkung ist es gleichgültig, in welcher Wertigkeitsstufe oder Verbindungsform Bismut, Cadmium und Blei zugegeben werden. Die Aktivatoren können mit dem Katalysator eingebracht oder auch direkt dem flüssigen Reaktionsgemisch zugesetzt werden.
- [7] Für 2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-ethanol und 2-(2,4-Dichlor-phenoxy)-ethanol danken wir Dr. M. Dietrich, Bayer AG, Dormagen. Die übrigen 2-Phenoxyethanole stellten wir in Anlehnung an E. Becker und E. Barthel (Monatsh. Chem. 77, 80 (1947)) her.

4-Methyl-1,2,4-dioxazolidin-3,5-dion, ein cyclisches Iminodiacylperoxid

Von Hermann Hagemann^[*]

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Die leicht zugänglichen offenkettigen Diacylperoxide haben als Radikalstarter besonders für Polymerisationen schon längst technische Bedeutung erlangt; cyclische Diacylperoxide sind weit weniger bekannt^[1].

Es wurde nun gefunden, daß N-Methylazamalonylperoxid (2), das erste Beispiel der bisher unbekannten 1,2,4-Dioxazolidin-3,5-dione, auf besonders einfache Weise hergestellt werden kann. Edukt ist das zuerst durch Chlorolyse von 4-Methyl-1,2,4-dithiazolidin-3,5-dion synthetisierte und jetzt durch Addition von Phosgen an Methyliso-

[*] Dr. H. Hagemann
Bayer AG, ZB-Fe
D-5090 Leverkusen