

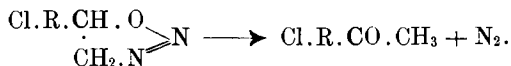
412. Fritz Schlotterbeck: Synthese von β -Ketonsäureestern mittels Diazoessigester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. Juni 1907.)

Vor vielen Jahren haben Th. Curtius und E. Buchner¹⁾ festgestellt, daß der Diazoessigester, mit Benzaldehyd zusammengebracht, Benzoylessigester ergibt. Die dabei erzielte Ausbeute war aus verschiedenen Gründen nicht erheblich. Auf der einen Seite wirkte der im Reaktionsgemisch befindliche überschüssige Aldehyd auf den gebildeten Benzoylessigester weiter ein und führte zum Benzal-Dibenzoylessigester, und auf der anderen Seite behinderte die bekannte Empfindlichkeit der β -Ketonsäureester gegen Säuren und Basen die Reinigung des entstandenen Produkts in hervorragendem Maße. Trotz seiner eingehenden Studien über Kondensationen mit Diazoessigester ist E. Buchner auf diese Reaktion nicht mehr zurückgekommen. Und in der Tat glückt, wie ich mich überzeugte, eine Übertragung derselben auf andere Aldehyde nicht²⁾. Man erhält stets hochsiedende Öle, aus denen die Ketonsäureester bisher nicht zu isolieren waren. Alle diese Versuche waren ausgeführt mit nicht substituierten Aldehyden.

Während meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde³⁾ machte ich nun die Beobachtung, daß negativ substituierte Aldehyde viel lebhafter reagieren als die nicht substituierten. Im Sinne meiner Hypothese einer intermediären Furodiazolbildung ist diese Aktivierung nicht überraschend. Durch Einführung des negativen Restes wird das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe labiler und wandert bei eintretender Ringspaltung leichter an die benachbarte CH_2 -Gruppe:



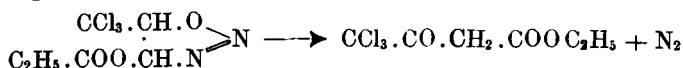
Da der Diazoessigester aufzufassen ist als ein Diazomethan, in dem ein Wasserstoffatom durch die Carbäthoxygruppe ersetzt ist,

¹⁾ Diese Berichte **18**, 2371 [1885].

²⁾ Die Bemerkung in Beilsteins Handbuch, 3. Auflage, I, 1492, unter Diazoessigsäureäthylester »Verbindet sich mit Aldehyden zu Ketonsäureestern« ist daher, wenn auch nicht falsch, so doch in dieser unbedingten Form irreführend.

³⁾ Diese Berichte **40**, 479 [1907].

mußte er sich den Aldehyden gegenüber ganz analog verhalten. Und in der Tat ist es mir gelungen, aus dem Chloral den γ -Trichloracetessigester in einer Ausbeute von 74 % der theoretisch möglichen Menge zu gewinnen. Der Reaktionsmechanismus dürfte dabei wieder der folgende sein:



γ -Trichloracetessigester.

15 g Chloral wurden mit der molekularen Menge (11.6 g) Diazoessigester vermischt. Es begann sofort eine ziemlich lebhafte Stickstoffentwicklung, während sich das Gemisch der beiden Flüssigkeiten nicht unerheblich erwärmte. Durch geringe Wärmezufuhr und Einlegen einiger Siedesteinchen gelang es, die Abgabe des Gases konstant zu erhalten und damit das Tempo der Reaktion zu regulieren. Nach etwa 24 Stunden war die Umsetzung beendet, worauf das Reaktionsgemisch der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Unter 22 mm Druck ging bis 110° eine geringe Menge Vorlauf über, dann stieg das Thermometer langsam bis auf 143°, worauf zwischen 143° und 145° die Hauptmenge des Destillats aufgefangen wurde. Im Kolben verblieb eine geringe Menge eines rotbraunen, hoch siedenden Oeles, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ. Die Ausbeute betrug 17 g. Beim nochmaligen Fraktionieren unter einem Druck von 11 mm ging fast die ganze Menge konstant bei 117° über.

Der γ -Trichloracetessigester stellt eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1.41 bei 18° und einem etwas süßlichen Estergeruch dar. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Unter 749 mm Druck siedet er bei 229—230° (korrig. 233—234°), wobei er sich jedoch stark zersetzt. K_{p11} 117° (korrig. 118°). Der Ester wurde bereits früher von Mewes¹⁾ und von Genvresse²⁾ durch direkte Chlorierung des Acetessigesters dargestellt. Die beiden Verfasser geben den Siedepunkt zu 223—225° resp. 221—223° an.

0.2642 g Sbst.: 0.297 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.267 g Sbst.: 0.4931 g AgCl.

C₆H₇O₃Cl₃. Ber. C 30.8, H 3.0, Cl 45.6.
Gef. » 30.7, » 3.2, » 45.5.

Diese Art der Synthese scheint einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein, wie aus den bisher angestellten Versuchen mit den an-

¹⁾ Ann. d. Chem. **245**, 70 [1888].

²⁾ Ann. chim. phys., 6. Série, **24**, 77 [1891].

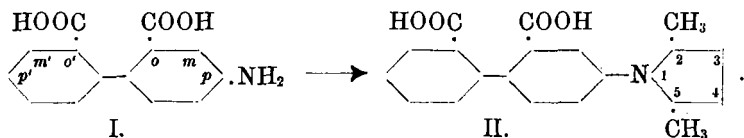
deren chlorierten Acetaldehyden, sowie den Nitrobenzaldehyden hervor-
geht. Ich bitte deshalb die Herren Fachgenossen, mir die Bearbeitung
dieses Gebietes auf kurze Zeit zu überlassen und bemerke hierzu, daß
ich diese Arbeit im Einvernehmen mit Hrn. Prof. Buchner aufge-
nommen habe.

413. Julius Schmidt und Richard Schall: Synthesen hochmolekularer Pyrrolabkömmlinge.

(Eingegangen am 18. Juni 1907.)

Nach früher ausgeführten Untersuchungen von J. Schmidt¹⁾ und
R. Schall sind die *o*-Amido-, *p*-Amido-, *o,o'*-Diamido- und *p,p'*-Di-
amidodiphenssäure verhältnismäßig leicht zugängliche Substanzen ge-
worden. Da uns hochmolekulare Pyrrolabkömmlinge wegen des Vor-
kommens vom Pyrrolring in kompliziert gebauten Naturprodukten
(Alkaloiden, Eiweißkörpern) interessierten, haben wir die genannten
Säuren nunmehr benützt, um an den Diphenylkern den Pyrrolring
anzugliedern durch Wechselwirkung der reaktionsfähigen Amidogruppen
mit γ -Diketoverbindungen.

So z. B. bildet die *p*-Amidodiphenssäure (I) mit Acetonylacetone
die *p*-(2,5-Dimethylpyrrol)-Diphenssäure (II) entsprechend dem Schema:



Es muß sogleich hervorgehoben werden, daß sich bei diesen
Kondensationsreaktionen ähnliche *sterische Einflüsse* geltend machen,
wie sie sich schon bei früheren Versuchen mit Amidodiphenssäuren
gezeigt haben (J. Schmidt und Schall, loc. cit.). Während nämlich
die *p*-Amido- und *p,p'*-Diamidodiphenssäure die eben erwähnte Kon-
densation zu Pyrrolabkömmlingen leicht eingehen, zeigen die *o*-Amido-,
die *o,o'*-Diamido- und *o*-Amido-*o'*-oxydiphenssäure dieselbe nicht, auch
nicht unter den verschiedenartigst abgeänderten Versuchsbedingungen.

¹⁾ J. Schmidt und R. Schall, diese Berichte **38**, 3769 [1905].