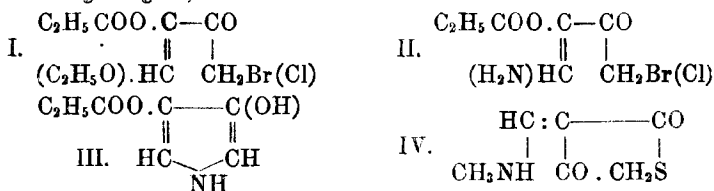


### 312. Erich Benary und Franz Ebert<sup>1)</sup>: Über Äthoxymethylen- $\gamma$ -chlor- und -brom-acetessigester, sowie einige Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Mai 1923.)

Ähnlich dem Acetessigester<sup>2)</sup> lassen sich auch dessen  $\gamma$ -Chlor- bzw. -Bromderivat mittels Essigsäure-anhydrids und Orthoameisensäure-esters in die entsprechenden Äthoxy-methylen-Verbindungen (I) überführen. Es erschien möglich, diese über die Amino-methylen-Derivate (II) als Zwischenstufe in das Oxy-pyrrol (III) zu verwandeln, dessen  $\alpha$ -Methyl-<sup>3)</sup> und *N*-Phenyl-Derivat<sup>4)</sup> schon beschrieben sind. Es glückte nun zwar die Gewinnung der Amino-methylen- aus den Oxy-methylen-Verbindungen mittels  $\text{PCl}_3$  über das Chlorid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{C}(\text{:CH} \cdot \text{Cl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hlg}$ , jedoch nicht bisher die eines Oxy-pyrrols, auch nicht aus der am Stickstoff methylierten Amino-chlor-Verbindung. Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat lieferte letztere eine als  $\alpha$ -Methylaminomethylen-thiotetronsäure (IV) anzusehende Substanz, deren Bildung der des  $\alpha$ -Acetyl-thiotetronsäure-amids<sup>5)</sup> aus  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -aminocrotonsäure-ester entspricht. Reaktion unter Entstehung von Oxy-thiophen-Derivaten, wie aus letzterem Ester<sup>6)</sup> konnte hier und bei den anderen Aminohalogen-Verbindungen bisher nicht mit Sicherheit konstatiert werden, da braune, schwere Öle resultierten, die zwar mit alkoholischem Eisenchlorid blaue Färbung zeigten, aus denen aber nichts Einheitliches isolierbar war.



#### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Äthoxymethylen- $\gamma$ -chlor-acetessigsäure-äthylester: Bei Darstellung von  $\gamma$ -Chlor-acetessigester nach Hamel<sup>7)</sup> kann man ohne Gefahr bei guter Kühlung auf  $-20^\circ$  Magnesium und Quecksilberchlorid auf einmal zu der ätherischen Lösung geben: 10 g aus dem Kupfersalz frisch bereiteter Ester (1 Mol.) wurden mit 8 g Orthoameisensäureester und 12 g Essigsäure-anhydrid (2 Mol.)  $\frac{1}{2}$  Stde. zum gelinden Sieden erhitzt. Die rötlichbraune Lösung erstarrt im Kältegemisch und wird sofort scharf abgesaugt. Aus Alkohol oder Benzol gewinnt man feine, farblose Nadeln vom Schmp.  $98^\circ$ . Ausbeute ca. 45 %.

0.1730 g Sbst.: 0.3108 g  $\text{CO}_2$ , 0.0945 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1473 g Sbst.: 0.0969 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. C 48.97, H 5.94, Cl 16.08. Gef. C 48.88, H 6.11, Cl 16.27.

Im Filtrat des Rohproduktes fällt Kupferacetat nach Zugabe von Alkohol das Kupfersalz der Oxy-methylenverbindung. Der Ester ist leicht löslich

<sup>1)</sup> vergl. Franz Ebert, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923.

<sup>2)</sup> Claisen, A. 297, 16 [1897].

<sup>3)</sup> Benary, Silbermann, B. 46, 1363 [1913].

<sup>4)</sup> Benary, Konrad, B. 55, 44 [1923].

<sup>5)</sup> Benary, Silberstrom, B. 52, 1605 [1919].

<sup>6)</sup> Benary, Baravian, B. 48, 593 [1915].

<sup>7)</sup> Bl. [4] 29, 390 [1921].

in Äther, nicht in Petroläther und Wasser. Letzteres verseift bei Zimmertemperatur allmählich, beim Erwärmen rasch zur Oxymethylenverbindung. Der Ester siedet unzersetzt bei 160—165° (13 mm). Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak resultierten nur braune Zersetzungsprodukte.

**$\alpha$ -Oxymethylen- $\gamma$ -chlor-acetessigsäure-äthylester:** Sein Kupfersalz fällt aus der alkoholischen Lösung des Äthoxyesters mit wäßriger Kupferacetat-Lösung; es ist am einfachsten direkt aus dem zu seiner Herstellung bereiteten Kondensationsgemisch zugänglich. Es bildet aus Alkohol glitzernde kornblumenblaue Täfelchen, unlöslich in Wasser und Äther, mäßig in Alkohol und Benzol, vom Zers.-Pkt. ca. 156° (vorher Dunkelfärbung).

0.2391 g Subst.: 0.0423 g Cu O.

(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub> Cu. Ber. Cu 14.23. Gef. Cu 14.13.

Beim Zerlegen mit Äther und Schwefelsäure hinterläßt der verdunstete Äther große harte Prismen vom Schmp. 18—19° (Thermometer in der Schmelze). Sdp. 131° (12 mm).

0.1817 g Subst.: 0.2806 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. C 43.63, H 4.71. Gef. C 43.48, H 4.83.

Sie sind in organischen Mitteln löslich, nicht merklich in Wasser, dagegen leicht in Sodalösung, aus der sofortiger Säurezusatz die Oxymethylen-Verbindung unverändert fällt.

Beim Stehen mit Sodalösung jedoch wird das Halogen eliminiert, verdünnte Mineralsäure scheidet dann ein gelbbraunes, amorphes Produkt aus, das ebenso wie die Ausgangssubstanz alkoholisches Eisenchlorid braun färbt. Mit wäßrigem Ammoniak bildet sich in konz. Lösung sofort ein Niederschlag des Ammoniumsalzes der Oxymethylenverbindung, nach dem Stehen schied Säure ein gelbbraunes halogenfreies amorphes Produkt vom Zers.-Pkt. ca. 229° (gegen 214° Dunkelfärbung) aus, dessen Analysen auf keine passende Formel stimmten. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bewirkt zunächst Abscheidung des Ammoniumsalzes, beim Stehen Zersetzung unter Schwarzfärbung. Alkoholisches Alkali fällt die Alkalisalze, Einwirkung von Zink und Alkohol führte zum Zinksalz, die von Natriumhydrosulfid zu einem zähflüssigen rotgelben Öl, das alkoholisches Eisenchlorid blau färbte.

**$\alpha$ -Aminomethylen- $\gamma$ -chlor-acetessigsäure-äthylester**  
( $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-acrylsäure-äthylester).

Erhitzt man 12 g Oxymethylen-ester mit 16.8 g PCl<sub>3</sub> auf dem Wasserbade ca. 1/2 Sde., so hinterbleibt beim Abdestillieren des gebildeten Phosphor-oxychlorids im Vakuum sein Chlorid als Öl; es wurde in der gleichen Menge Äther tropfenweise zu eiskaltem Ammoniakwasser gegeben, wobei das Amid ausfiel. Aus Benzol bildet es Nadeln vom Schmp. 106°. Ausbeute ca. 40%.

0.1964 g Subst.: 0.3167 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1486 g Subst.: 9.3 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1128 g Subst.: 0.0839 g Ag Cl.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N Cl. Ber. C 43.85, H 5.26, N 7.31, Cl 18.50. Gef. C 43.99, H 5.44, N 7.11, Cl 18.39.

Es ist gut löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfid auf die alkoholische Lösung entweicht Ammoniak, Wasser fällt dann ein dickes Öl, das alkoholisches Eisenchlorid intensiv bläut. Alkoholisches Kali oder Ammoniak bewirken Zersetzung des Amids unter Schwarzfärbung. Anilin liefert in ätherischer Lösung mit dem eben erwähnten Chlorid den  $\beta$ -Phenyl-amino- $\alpha$ -chloracetyl-acrylsäure-ester<sup>s)</sup> vom Schmp. 83°, Methyl-

<sup>s)</sup> Benary, Konrad, B. 55, 44 [1923].

amin den  $\alpha$ -[Methylamino-methylen]- $\gamma$ -chlor-acetessigsäure-äthylester ( $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -methylamino-acrylsäure-ester), nach Verdunsten des Äthers aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 105°.

0.1887 g Sbst.: 0.3249 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 46.70, H 5.9. Gef. C 46.97, H 6.06.

Das Methylamid ist in organischen Mitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak gaben dunkelbraune Lösungen, die zwar die Fichtenspan-Reaktion zeigten, jedoch beim Aufarbeiten nur schwarze Zersetzungsprodukte lieferten. Verreiben in wenig eiskaltem absol. Alkohol mit Natriumhydrosulfid und Fällen mit Wasser lieferte das

$\alpha$ -Formylthiotetronsäure-methylamid ( $\alpha$ -Methylamino-methylen-thiotetronsäure) (IV),

aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 188—189°.

0.1057 g Sbst.: 0.1774 g CO<sub>2</sub>, 0.0414 g H<sub>2</sub>O. — 0.1203 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 45.86, H 4.45, N 8.91. Gef. C 45.79, H 4.38, N 8.92.

Die Substanz ist in organischen Mitteln mäßig, nicht löslich in Wasser. Bei der Reaktion ist die Anwendung großer Substanzmengen ungeeignet. Aus dem wäßrigen Filtrat fällt verd. Salzsäure ein dickflüssiges Öl, das mit alkoholischem Eisenchlorid eine blauviolette Färbung gab.

$\alpha$ -Äthoxymethylen- $\gamma$ -brom-acetessigsäure-äthylester.

Aus 12 g über das Kupfersalz gereinigtem frisch destilliertem  $\gamma$ -Brom-acetessigester, 8.5 g Orthoameisensäure-ester und 11.7 g Essigsäure-anhydrid, wie bei der Chlorverbindung. Nach Destillation der weinroten Lösung im Vakuum bis 100° erstarrte der Rückstand beim Abkühlen zu einem gelbbraunen Krystallbrei, der mit einem Gemisch von 3 Tln. Petroläther und 1 Tl. Benzol gewaschen, aus Alkohol oder Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 85° ergab. Ausbeute ca. 23%.

0.1349 g Sbst.: 0.2014 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O. — 0.2387 g Sbst.: 0.1694 g Ag Br.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 40.75, H 4.94, Br 30.15. Gef. C 40.73, H 4.88, Br 30.20.

Das Bromid ist löslich in Äther, Alkohol und Benzol, nicht in Petroläther und Wasser. Es wird so leicht zur Oxymethylenverbindung verseift, daß es an der Luft rasch zerfließt.

Aus der alkoholischen Lösung fällt wäßrige Kupferacetatlösung das Kupfersalz. Es ist frisch gefällt hellgrün. Bei längerem Liegen an der Luft oder im Exsiccator wird es unter Wasserverlust hellblau. Krystallisation aus Alkohol liefert kornblumenblaue glänzende Blättchen vom Zers.-Pkt. ca. 152° (vorher Braunfärbung).

0.2675 g Sbst.: 0.0396 g Cu O.

(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br)<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 11.90. Gef. Cu 11.83.

Das Salz ist kaum löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser. Mit Äther und Schwefelsäure liefert es die Oxymethylenverbindung als farbloses Öl.

0.2037 g Sbst.: 0.1695 g Ag Br.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 33.72. Gef. Br 33.53.

Es löst sich in organischen Mitteln, nicht in Wasser. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert es nicht unzersetzt.

Gegenüber Sodalösung, Natriumhydrosulfid und alkoholischem Kali verhält sich das Bromid ähnlich dem Chlorid, anders zu wäßrigem Ammoniak. Während damit zunächst das Ammoniumsalz sich bildete, entstand

bei 1-tägigem Stehen ein Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen aus heißem Wasser goldgelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 208—209° (unt. Zers.) lieferte. Entsprechend der Bruttoformel  $C_{12}H_{14}O_6N_2$  erklärt sich die Reaktion nach der Gleichung:  $2C_7H_9O_4Br + 4NH_3 = C_{12}H_{14}O_6N_2 + C_2H_6O + H_2O + 2NH_4Br$ . Da die Substanz alkoholisches Eisenchlorid intensiv (braun) färbt, muß sie noch eine Oxymethylengruppe enthalten.

0.1448 g Sbst.: 0.2725 g  $CO_2$ , 0.0641 g  $H_2O$ . — 0.1480 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1480 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ . Ber. C 51.02, H 5.10, N 9.95. Gef. C 51.34, H 4.95, N 9.60, 9.90.

Fast unlöslich in absol. Alkohol löst sich die Verbindung mäßig in Äther, leicht in heißem Wasser, nicht in kalten Alkalien und Säuren.

$\alpha$ -Aminomethylen- $\gamma$ -brom-acetessigsäure-äthylester.

Die Darstellung entspricht der der Chlorverbindung.

0.1026 g Sbst.: 0.0811 g AgBr.

$C_7H_{10}O_3NBr$ . Ber. Br 33.86. Gef. Br 33.79.

Aus Alkohol bildet er Nadeln vom Schmp. 73°, die sich leicht in Äther lösen, weniger in Alkohol, kaum in Wasser. Reaktion mit Natriumhydrosulfid führte wie beim Chlorid zu einem Öl, die mit alkoholischem Kali zu schwarzbraunen Produkten, obwohl die zunächst erhaltene Lösung deutlich einen Fichtenspan rötete.

### 313. Walther Schrauth und Kurt Görig: Über hydrierte polycyclische Ringsysteme, II. Mitteilung: Über die Stereoisomerie des Bicyclohexans.

(Eingegangen am 27. Juni 1923.)

Vor etwa drei Jahrzehnten hat Sachse<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß mehrere vollkommen spannungsfreie Formen des Cyclohexans denkbar sind, bei denen die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht in einer Ebene liegen. Im wesentlichen unterscheidet er ein trigonales und ein rhombisches Modell, die beide seiner Ansicht nach als stabile Formen auftreten können und die sich nur unter der Einwirkung energisch umlagernder Agenzien ineinander umwandeln sollten. Die Folgerungen, die sich aus dieser Modifizierung der Baeyerschen Spannungstheorie ergeben müssen, haben in den beobachteten Tatsachen zunächst jedoch keinerlei Stütze gefunden, so daß man unter Ablehnung der Sachseschen Theorie im allgemeinen wieder zu der Annahme einer ebenen Anordnung der Ringatome im Cyclohexan zurückgekehrt ist.

Wie schon Mohr<sup>2)</sup> mitgeteilt hat, trifft man hiermit aber wohl nicht ganz das Richtige, zumal da die Verbrennungswärme des Cyclohexans den spannungslosen Zustand auch des 6-gliedrigen Kohlenstoffringes sehr wahrscheinlich macht. Mohr glaubt deshalb, daß sich alle bei den Cyclohexan-Derivaten über die Zahl der Isomeren bisher gemachten Beobachtungen vollkommen zwanglos und zufriedenstellend durch die Sachseschen Modelle erklären lassen, wenn man diesen das aus der Spannungstheorie und aus der Annahme freier oder nur schwach gehemmter Drehbarkeit abgeleitete Maß von Beweglichkeit zuschreibt.

<sup>1)</sup> B. 23, 1363 [1890]; Ph. Ch. 10, 203 [1892], 11, 185 [1893].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 97, 315 [1918].