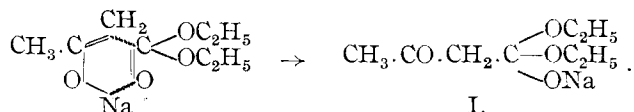


288. Hermann Lux: Eine neue Synthese des Acetessigesters und des Malonesters.

(Eingegangen am 27. Mai 1929.)

Die von Geuther im Jahre 1863 aufgefundene Bildung des Acetessigesters aus zwei Molen Essigester¹⁾ hat bisher ausschließlich zur Darstellung dieses wichtigen Stoffes gedient²⁾. Die bekannten Arbeiten von Scheibler³⁾ über den Mechanismus der Geutherschen Synthese ergaben, daß im Verlauf der Synthese ein Zwischenprodukt auftritt, das sich in Keten-acetal und Natriumacetat spalten läßt. Diese Entdeckung veranlaßte Scheibler zunächst, dem durch Addition von 1 Mol. Essigester an 1 Mol. Ester-enolat entstehenden Zwischenprodukt die Konstitution I zuzuschreiben. Bei der folgenden Arbeit ging ich ursprünglich von dem Gedanken aus, zu untersuchen, ob es nicht möglich sei, eben dieses Zwischenprodukt auch aus Natrium-aceton und Kohlensäure-ester zu erhalten und so zu einer neuen Synthese des Acetessigesters zu gelangen:



Der Gedanke, Acetessigester, den Ester der Aceton-monocarbonsäure, durch Einführung einer Carbäthoxygruppe in das Aceton darzustellen, ist indes nicht neu. So hat schon Freer, der Entdecker des Natrium-acetons, vergeblich versucht, den Acetessigester durch Umsatz von Natrium-aceton mit Chlor-kohlensäure-ester darzustellen. Die Einwirkung des Chlor-kohlensäure-esters auf Ketone führt jedoch stets ganz überwiegend zu *O*-substituierten Produkten. Die Addition des Chlor-kohlensäure-esters an die Doppelbindung der Enolform, die unter sekundärer Abspaltung von Natriumchlorid zu den *C*-Substitutionsprodukten führt, tritt also beim Chlor-kohlensäure-ester zugunsten der weit rascher verlaufenden direkten Substitution zurück. Man durfte aber erwarten, daß bei Verwendung von neutralem Kohlensäure-diäthylester die *C*-Substitution mehr in den Vordergrund tritt.

Es ist meines Wissens bisher nicht gelungen, aliphatische Ketone mit Kohlensäure-ester zu β -Ketonsäure-estern zu kondensieren. Nur über die Kondensation von Kohlensäure-ester mit aromatischen bzw. aromatisch substituierten Ketonen liegen erfolglose Versuche vor⁴⁾. Ich beabsichtigte zunächst, in der Kälte bereitetes Natrium-aceton mit Kohlensäure-ester durch Stehenlassen und allmähliches Erwärmen in Reaktion zu bringen. Natrium-aceton ist außerordentlich reaktionsfähig; es beginnt sich schon oberhalb -15° zu zersetzen. Seine Herstellung geschah in ätherischer Lösung bei -20° unter Verwendung von Natrium-amid⁵⁾.

Unter den verschiedensten Versuchs-Bedingungen konnte stets Acetessigester in wechselnder, bisweilen sehr geringer Ausbeute erhalten werden.

¹⁾ Jahresber. Chem. **1863**, 323.

²⁾ Beilstein-Handbuch, 4. Aufl., III, 632.

³⁾ B. **55**, 789 [1922].

⁴⁾ Claisen, B. **20**, 655 [1887]; Schroeter, B. **49**, 2712 [1916].

⁵⁾ Nach der im Dtsch. Reichs-Pat. 287933 gegebenen Vorschrift.

Daneben entstanden offenbar Kondensationsprodukte des Acetons, gelegentlich auch Urethan. Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute trat erst ein, als ich die Umsetzung bei höherer Temperatur vornahm. Bei Verwendung von metallischem Natrium und Zusatz von Äther erzielte ich die bisher besten Ausbeuten; sie stehen den bei der Geutherschen Synthese erzielbaren nicht nach. Die (auf Natrium berechnete) Ausbeute beträgt in beiden Fällen etwa 40 %. Der im Überschuß vorhandene Ester wird zurückgewonnen. Es ist leicht möglich, daß sich die Ausbeute noch weiter steigern läßt. Sie hängt bekanntlich bei der Geutherschen Synthese von geringen Verunreinigungen oder Zusätzen außerordentlich ab. Roberts⁶⁾ hat festgestellt, daß hier die Ausbeute bei Zusatz von 5 % Alkohol einen Höchstwert erreicht, daß sie jedoch bei völliger Abwesenheit von Alkohol oder bei Gegenwart von Spuren Wasser viel geringer ist.

Nachdem es so gelungen war, Kohlensäure-ester mit dem einfachsten aliphatischen Keton zu vereinigen, konnte man daran denken, Kohlensäure-ester mit dem einfachsten aliphatischen Ester, dem Essigester zu kondensieren. In diesem Fall war die Bildung von Malonester zu erwarten. Der Versuch, die angedeutete Synthese zu verwirklichen, wurde bereits von W. Wislicenus gemacht. Er berichtet⁷⁾: „Während z. B. der Oxalester sehr glatt auf die verschiedensten Ester wirkt, ist es trotz vieler Versuche noch nicht gelungen, Essigester mit Kohlensäure-ester zu vereinigen.“ Diese Feststellung mußte alle Versuche in dieser Richtung ausichtslos erscheinen lassen.

Die von mir zunächst unternommenen Versuche, frisch dargestellten Natrium-essigester mit Kohlensäure-ester durch Stehenlassen und Erwärmen in Reaktion zu bringen, führten nicht zum Ziel. Beim Zusammenbringen der Reaktions-Teilnehmer in der Wärme trat jedoch in mäßigem Umfange die Bildung von Malonester ein (Ausbeute 18 %), nebenbei entstand Acetessigester.

Man darf annehmen, daß sich die beschriebene Synthese auch auf die Homologen des Acetons und des Essigesters übertragen lassen wird. Sie hat dann den Vorzug, daß sie nur einen einzigen Ketonsäure-ester zu liefern vermag, während die Synthese eines Ketonsäure-esters aus zwei verschiedenen Fettsäure-estern gleichzeitig zu drei verschiedenen Ketonsäure-estern führen kann.

Acetessigester läßt sich bekanntlich in zweierlei Weise zerlegen. Der Spaltung des Acetessigesters in 2 Mol. Essigsäure entspricht die bekannte Geuthersche Synthese aus 2 Mol. Essigester, der Spaltung in Aceton und Kohlensäure entspricht nunmehr die Synthese aus Aceton und Kohlensäure-ester. Eine ähnliche Aufspaltung und Synthese auf zweierlei Weise ist aber beim Malonester nicht denkbar; Keton- und Säure-Spaltung führen hier zu den gleichen Stoffen. Der einzigen Spaltung des Malonesters in Essigsäure und Kohlensäure entspricht auf dem Wege der Ester-Kondensation nur eine einzige Synthese, eben die aus Essigester und Kohlensäure-ester.

⁶⁾ Roberts, Journ. Soc. chem. Ind. **43**, 295 [1924].

⁷⁾ W. Wislicenus, B. **20**, 2930 [1887]; A. **246**, 313 [1888]; B. **27**, 795 [1894].

Beschreibung der Versuche.

Kohlensäure-ester.

Die Darstellung geschieht am einfachsten in der Weise, daß zunächst in einem Kölbchen ein bestimmtes Volum (80 ccm) Phosgen (Sdp. $+8^{\circ}$) aus der Bombe verflüssigt wird (Aceton-Kohlendioxyd-Bad). Das beim Erwärmen auf Zimmer-Temperatur absiedende Phosgen fängt man in 150 ccm absol. Alkohols auf, die sich in einem bis zum Hals in Eiswasser stehenden Kolben befinden. Nachdem man bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffgas-Entwicklung mit aufgesetztem Rückflußkühler gekocht hat, wäscht man mit konz. Chlorcalcium-Lösung und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert (Sdp. $+126^{\circ}$). Ausbeute: 100 ccm Kohlensäure-ester.

Kohlensäure-ester wird, wie schon Geuther fand, von Natrium unter Bildung von Kohlenoxyd und Natriumäthylat zersetzt. Diese Zersetzung verläuft bei etwa $100-110^{\circ}$ rasch; die nach der Gleichung $2\text{Na} + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{CO}$ zu erwartende Menge Kohlenoxyd entsteht hierbei nahezu quantitativ. Die Zersetzung geht jedoch auch bei Zimmer-Temperatur langsam vor sich; daher empfiehlt es sich nicht, Kohlensäure-ester über Natrium längere Zeit aufzubewahren. In der Wärme reagiert das entstandene Natriumäthylat mit Kohlensäure-ester noch weiter unter Bildung von Natrium-äthylcarbonat und Äther. Von dieser Zersetzung rührt wohl die bei der Darstellung des Acetessigesters beim Ansäuern zu beobachtende Kohlensäure-Entwicklung her.

Acetessigester.

In einem 500-ccm-Kolben werden 12 g von Krusten befreites Natrium durch Schütteln mit heißem Xylol in feine Verteilung gebracht. Nach dem Erkalten ersetzt man das Xylol durch 50 ccm Äther, gibt 200 ccm Kohlensäure-ester zu und erhitzt im Ölbad mit Rückflußkühler zum kräftigen Sieden. Im Verlauf von 1–2 Stdn. läßt man 40 ccm Aceton zutropfen; allmählich füllt sich der Kolben mit einer rotbraunen, dicken Masse. Nach weiterem 1-stdg. Erhitzen kühlt man ab und setzt unter Umschütteln 30 ccm Eisessig (1:5 mit Wasser verdünnt) zu; hierbei erfolgt mäßige Kohlendioxyd-Entwicklung unter Aufschäumen. Die Ester-Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Lösung mit Kochsalz versetzt und mit wenig Äther durchgeschüttelt. Man befreit das Ester-Gemisch mit Hilfe der Wasserstrahl-Pumpe vom Äther und destilliert den überschüssigen Kohlensäure-ester unter vermindertem Druck ab. Die von $60-70^{\circ}$ (11 mm) übergehende Fraktion, die Hauptmenge des Acetessigesters, wird gesondert aufgefangen. Vor- und Nachlauf werden vereinigt und der noch darin enthaltene Acetessigester durch Ausschütteln mit konz. Natriumbisulfit-Lösung entzogen. Durch Zersetzen mit festem Kaliumcarbonat unter Erwärmen erhält man den Rest des Esters. Nach 2-maligem Fraktionieren ging der Acetessigester bis auf wenige Tropfen innerhalb zweier Grade über. Die Ausbeute betrug 25–28 g, d. i. 38–41% d. Th. (nach $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Na} = \text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ auf Natrium bzw. Aceton berechnet).

Ersatz des Äthers durch Benzol übte keinen erkennbaren Einfluß aus. Beim Erhitzen im Ölbad auf 100° ohne Zusatz einer niedriger siedenden Flüssigkeit war die Ausbeute erheblich geringer; hier trat die erwähnte Zersetzung des Kohlensäure-esters

durch Natrium in den Vordergrund. Wurde an Stelle von Natrium unter Äther pulverisiertes Natrium-amid verwendet, so ergaben sich Ausbeuten von 21—23 g = 30 % d. Th. (nebenbei Bildung von Urethan⁸⁾).

Malonester.

12 g staubförmiges Natrium, 80 ccm Benzol und 200 ccm Kohlensäure-ester wurden zum Sieden erhitzt und 50 ccm Essigester im Verlauf einer Stunde zutropfen gelassen. Der Kohlensäure-ester stand zuvor einen Tag über Natrium-Spänen, der Essigester war mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert worden. Nach 2—3-stdg. Erhitzen des Gemisches war alles Natrium verschwunden, der Kolben hatte sich mit einer braunen Masse gefüllt. Nach dem Erkalten wurden 30 ccm Eisessig (mit Wasser verdünnt) unter Umschütteln zugegeben, die Ester-Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht mit wenig Äther ausgeschüttelt. Das mit der Äther-Lösung vereinigte Ester-Gemisch wurde dann zum Entfernen des nebenbei entstandenen Acetessigesters mit einer genügenden Menge konz. Natriumbisulfit-Lösung behandelt. Die Bisulfit-Lösung lieferte beim Zersetzen mit festem Kaliumcarbonat 5.8 g Acetessigester. Aus dem vom Acetessigester befreiten Ester-Gemisch wurden Äther und Kohlensäure-ester im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 14 g reiner Malonester, d. i. 18 % d. Th. (ber. auf Na nach $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Na} = \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaOC}_2\text{H}_5$). Bei Ersatz des Benzols durch Äther nahm die Umsetzung erheblich längere Zeit in Anspruch; die Ausbeute betrug nur 12 %.

Hrn. Prof. Dr. Stefan Goldschmidt, Karlsruhe, danke ich auch an dieser Stelle für das mir bewiesene Wohlwollen.

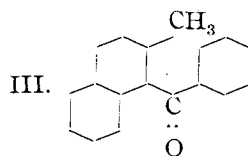
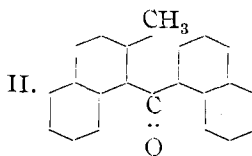
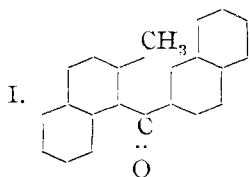
Karlsruhe, Mai 1929.

289. Louis F. Fieser und Emma M. Dietz: Beitrag zur Kenntnis der Synthese von mehrkernigen Anthracenen (Bemerkungen zu einer Arbeit von E. Clar¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bryn Mawr College.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Die kürzlich veröffentlichte Mitteilung von Clar (l. c.) über die Darstellung von Dibenzanthracenen durch Erhitzen von *o*-methylierten Naphthophenonen hat zum großen Teil die Resultate einer ähnlichen Untersuchung unsererseits vorweggenommen. Unsere Versuche bestätigen und ergänzen in einigen Punkten die Clarsche Arbeit.



⁸⁾ Bei Ausführung mit Natrium-amid verläuft die Geuthersche Synthese mit einer Ausbeute von nur 9 %.

¹⁾ B. **62**, 350 [1929]; vergl. a. Clar, John u. Hawran, B. **62**, 940 [1929]; Clar, Wallenstein u. Avenarius, B. **62**, 950 [1929].