

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit E. Baumann.)

Zu den Versuchen diente ein eiserner Hochdruck-Autoklav von $\frac{1}{2} l$ Inhalt, der mit einem Einlaß-Ventil und Manometer versehen war. Das Kohlenoxyd wurde aus einer Stahlflasche entnommen und in einem mit Chlorcalcium gefüllten Druckrohr getrocknet.

Versuch 1: 1 Mol. (68 g) frisch bereitetes, alkohol-freies Natriumäthylat wurde bei 20° 288 Stdn. der Einwirkung von Kohlenoxyd ausgesetzt, wobei der Druck durchschnittlich 80 Atm. betrug. Nach dem Öffnen des Autoklaven färbte sich die zunächst weiße Masse infolge von Autoxydation braun. Sie wurde mit Äther verrührt und dieser im Vakuum abgesaugt. Die Gewichtszunahme betrug 9 g.

Versuch 2: 1.5 Mol. (102 g) alkohol-freies Natriumäthylat wurden mit Äther bedeckt und 72 Stdn. bei einem Kohlenoxyd-Druck von etwa 60 Atm. im Autoklaven belassen. Nach dem Abdampfen des Äthers betrug die Gewichtszunahme 10 g. Dann verrührte man das Produkt wieder mit Äther und beließ es abermals 72 Stdn. im Autoklaven. Nach dem Absaugen des Äthers zeigte sich keine weitere Gewichts-zunahme.

Für die Überlassung einer Stahlflasche mit Kohlenoxyd sprechen wir der I.-G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen unseren verbindlichsten Dank aus.

481. Helmuth Scheibler und Panta S. Tutundzitsch: Über den Reaktionsverlauf der Claisen-Darzensschen Glycidsäure-ester-Synthese (XIII. Mitteil. über die Metallverbindungen der Enol-formen von Monocarbonylverbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

(Eingegangen am 22. Oktober 1931.)

Bei verschiedenen, unter Kondensation von Estern mit Carbonyl-verbindungen verlaufenden Synthesen, z. B. der Acetessigester-Synthese¹⁾, der Claisenschen Zimtsäure-ester-Synthese²⁾, der Synthese von „Dicrotonsäure-ester“ und anderen Kondensationsprodukten ungesättigter Ester³⁾ sind Metallverbindungen der Enolformen von Carbonsäure-estern (Ester-enolate) als ein wesentlicher Faktor für das Zustandekommen der Reaktionen erkannt worden. Die naheliegende Übertragung auf die Glycidsäure-ester-Synthese aus Chlor-essigsäure-ester und verschiedenen Carbonylverbindungen war bereits Gegenstand einer vor mehreren Jahren ausgeführten Untersuchung⁴⁾. Zu ihrer Veröffentlichung gibt eine kürzlich erschienene Mitteilung von B. N. Rutowski und N. A. Dajew: „Über die Kondensation von Ketonen und Aldehyden mit Monochlor-essigsäure-estern⁵⁾“ Veranlassung. Diese Autoren untersuchen zunächst die Umsetzung von Chlor-essigester mit Acetaldehyd und Aceton als Beispielen aliphatischer Aldehyde und Ketone. Der hierfür angenommene Reaktionsverlauf, analog der Addition von Acetylen an Na-

¹⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 789 [1922]; H. Scheibler u. E. Marhenkel, A. 458, 1 [1927].

²⁾ H. Scheibler u. H. Fries, A. 445, 141 [1925].

³⁾ H. Scheibler, A. Emden u. R. Neubner, B. 63, 1557 [1930].

⁴⁾ vergl. Panta S. Tutundzitsch, Dissertat. Berlin-Charlottenburg, 1925.

⁵⁾ B. 64, 693 [1931].

trium-aceton⁶⁾ widerspricht aber den bisherigen Beobachtungen. Unter der Annahme einer Reaktion zwischen Natrium-aceton und nicht enolisiertem Chlor-essigester, wäre vielmehr ein „C-Substitutionsprodukt“ des Acetons, der Lävulinsäure-ester (Acetyl-essigester) zu erwarten gewesen. In entsprechender Weise wie Kalium-phenyl-essigester mit Chlor-essigester reagiert^{7).} Da von den Autoren als einziges Reaktionsprodukt Dimethyl-glycid-säure-ester erhalten wurde, so muß dessen Bildung in anderer Weise erklärt werden. Das gleiche gilt auch für den aus Monochlor-essigester und Acetaldehyd in Gegenwart von Natrium erhaltenen Methyl-glycid-säure-ester. Bei den Umsetzungen von Chlor-essigester mit aromatischen Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Natrium nehmen die Autoren Metallketyle als Zwischenprodukte an. Wenn diese auch bei der Einwirkung von Alkalimetall auf die nicht enolisierbaren aromatischen Carbonylverbindungen (Benzaldehyd und Benzophenon) zunächst entstehen mögen, so setzen sie sich doch sofort mit enolisierbaren Carbonylverbindungen, zu denen man auch den Chlor-essigester rechnen muß, in dem Sinne um, daß dessen Ester-enolat unter Regenerierung der aromatischen Carbonylverbindung gebildet wird⁸⁾. Der bei dieser Reaktion frei werdende Wasserstoff wird die von den Autoren beobachtete Reduktionswirkung, die Bildung von Benzylalkohol als Nebenprodukt der Reaktion, hervorrufen.

Bei unseren Versuchen wählten wir, wie es bereits von Darzens in anderen Fällen geschehen ist, Natriumäthylat als Kondensationsmittel, um Nebenreaktionen nach Möglichkeit auszuschließen. Solche treten in mehr oder weniger größerem Umfange ein bei Verwendung von metallischem Natrium⁹⁾, die mit einer Wasserstoff-Entwicklung verbunden ist, oder bei Verwendung von Natrium-amid¹⁰⁾, wobei Ammoniak abgespalten wird.

Als charakteristisches Beispiel diente die Umsetzung von Chlor-essigester mit Benzaldehyd. Das Hauptprodukt der Reaktion ist Phenyl-glycid-säure-ester, aus dem durch Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd leicht Phenyl-acetaldehyd gewonnen werden kann. Bei Verwendung anderer Kondensationsmittel und unter wechselnden Arbeits-Bedingungen ist die Kondensation von Chlor-essigester mit Benzaldehyd schon mehrfach untersucht worden^{5), 5), 10)}. In jedem Falle nimmt die Reaktion den gleichen Verlauf. Es führt daher zu Widersprüchen, wenn man, wie es von den verschiedenen Autoren geschehen ist, jeden einzelnen Fall durch einen anderen Reaktionsverlauf erklären will. Viel wahrscheinlicher ist es dagegen, jedesmal den gleichen Reaktionsverlauf anzunehmen, der außerdem auch auf alle anderen Fälle der Glycidsäure-ester-Synthese übertragen werden kann. Chlor-essigester läßt sich nämlich mit jedem beliebigen Aldehyd oder Keton, und zwar sowohl mit einem enolisierbaren, z. B. Acetaldehyd, Aceton oder Acetophenon, als auch mit einem nicht enolisierbaren, z. B. Benzaldehyd oder Benzophenon, unter Bildung eines Glycidsäure-esters umsetzen. Wenn Rutowski und Dajew zunächst die Natrium-

⁶⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 280 226; vergl. auch H. Scheibler u. A. Fischer, B. 55, 2903 [1922].

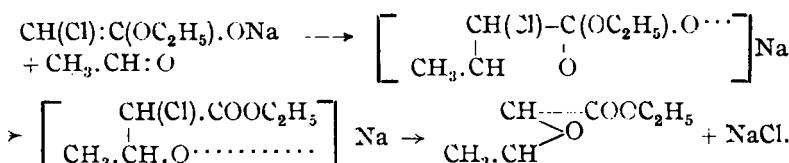
⁷⁾ H. Scheibler, A. Emden u. W. Krabbe, B. 63, 1562 [1930].

⁸⁾ H. Scheibler u. F. Emden, A. 434, 268 [1923]; vergl. W. Schlenk u. Thal, B. 46, 2842 [1913]. ⁹⁾ E. Erlenmeyer, A. 271, 161 [1892].

¹⁰⁾ L. Claisen, B. 38, 708 [1905].

verbindung des Acetons darstellen und diese dann mit Chlor-essigester in Reaktion bringen, so entsteht vor dem Eintritt der Kondensation die Natriumverbindung des Chlor-essigesters unter Rückbildung von Aceton.

Mit der Natriumverbindung des enolisierten Chlor-essigesters setzen sich dann die anderen Carbonylverbindungen in nicht enoliserter Form um, also z. B. für die Kondensation von Chlor-essigester mit Acetaldehyd:



Rutowski und Dajew beziehen sich ferner auf eine Angabe von Erlenbach¹¹⁾, nach der aus einer ätherischen Lösung von Chlor-essigester und Natrium bei 0° eine Natriumverbindung erhalten werden kann. Sie stellen fest, daß diese Natriumverbindung ohne jede Einwirkung auf Benzaldehyd bleibt. Die Autoren nehmen an, daß es sich bei der von Erlenbach erhaltenen Natriumverbindung um das Ester-enolat des Chlor-essigesters handelte. In Wirklichkeit erhielt Erlenbach ein Gemisch der Natriumverbindungen der beiden Äthoxy-chlor-acetessigester, $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{ONa}):\text{C}(\text{Cl})\text{COOC}_2\text{H}_5$ und $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{ONa}):\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, die aus einem der Acetessigester-Bildung aus Essigester analogem Kondensationsvorgang aus je 1 Mol. Chlor-essigester und Äthoxy-essigester (letzterer aus Chlor-essigester und Natriumäthylat entstanden) hervorgegangen sind. Diese Natriumverbindungen reagieren natürlich ebensowenig mit Benzaldehyd wie Natriumacetessigester¹²⁾.

Als Nebenprodukt entsteht bei der Kondensation von Chlor-essigester mit Benzaldehyd noch α -Chlor-zimtsäure-ester, dessen Bildung bereits Claisen und auch Rutowski und Dajew beobachtet haben. Es findet also neben der Glycidssäure-ester-Bildung noch eine der Claisenschen Zimtsäure-ester-Synthese analoge Kondensation statt, deren Reaktionsverlauf in gleicher Weise, wie das hierfür geschehen ist¹³⁾, erklärt werden kann.

Im Anschluß an die Kondensation von Chlor-essigester mit Benzaldehyd ist noch die Umsetzung von Chlor-essigester mit Furfurol und mit Dibenzylketon unter Vermittlung von Natriumäthylat untersucht worden. Aus dem so erhaltenen Furyl-glycidssäure-ester ließ sich Furyl-acetaldehyd darstellen. Dieser besitzt einen ausgeprägten Hyazinthen-Geruch, ähnlich dem des Phenyl-acetaldehyds, unterscheidet sich aber von letzterem durch seine große Empfindlichkeit gegenüber Luft-Sauerstoff, Alkali, Säuren und erhöhte Temperatur. — Die Dibenzyl-glycidssäure erwies sich als beständiger als die anderen, bisher untersuchten Glycidssäuren, doch konnte durch Kochen mit verd. Schwefelsäure Dibenzyl-acetaldehyd erhalten werden, der im Geruch und den sonstigen Eigenschaften mit dem in geringer Menge bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf eine feuchte ätherische Lösung von Tetrabenzyl-diacetyl erhaltenen Aldehyd übereinstimmt¹⁴⁾.

¹¹⁾ A. Erlenbach, A. 269, 15 [1892].

¹²⁾ H. Scheibler u. H. Friese, A. 445, 141 [1925].

¹³⁾ H. Scheibler u. H. Friese, A. 445, 147 [1925].

¹⁴⁾ H. Scheibler u. F. Emden, A. 484, 281 [1923].

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Chlor-essigester mit Benzaldehyd.

Zu einer ätherischen Lösung von 13.6 g Natriumäthylat wurde im Laufe von 1 Stde. eine ätherische Lösung von 24.5 g Chlor-essigester und 21.2 g Benzaldehyd (je 0.2 Mol.) in kleinen Portionen zugegeben. Die Kondensation verlief unter starker Erwärmung, wobei sich Natriumchlorid in erheblichen Mengen abschied. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt worden war, wurde mit Wasser durchgeschüttelt und die abgetrennte ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende ölige Phenyl-glycidsäure-ester wurde mit alkohol. Natronlauge, die aus 2.3 g Natrium hergestellt worden war, durch 15-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur verseift. Das ausgefallene Natriumsalz der Phenyl-glycidsäure wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und nach dem Extrahieren mit Äther mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die in Freiheit gesetzte Phenyl-glycidsäure wurde sofort der Wasserdampf-Destillation im Kohlensäure-Strom unterworfen, wobei Phenyl-acetaldehyd überdestillierte. Ausbeute 8.4 g = 35% d. Th. Als Nebenprodukt wurde α -Chlor-zimtsäure erhalten, die sich z. T. aus der bei der Wasserdampf-Destillation zurückbleibenden, wäßrigen Lösung abschied (0.5 g), zum Teil aus dem alkohol. Filtrat des phenyl-glycidauren Natriums gewonnen wurde (0.9 g).

Kondensation von Chlor-essigester mit Furfurol.

Die Reaktion wurde in gleicher Weise wie mit Benzaldehyd durchgeführt. Angewendet wurden 34.0 g Natriumäthylat, 61.3 g Chlor-essigester und 48.0 g Furfurol (je 0.5 Mol.). Während der Kondensation und der unter Eis-Kühlung durchgeföhrten Verseifung des Furyl-glycidsäure-esters tritt starke Dunkelfärbung durch Bildung von Verharzungsprodukten ein, doch ließ sich das Natriumsalz der Furyl-glycidsäure (84 g) durch mehrfaches Ausäthern mit Alkohol und Äther soweit reinigen, daß es schließlich nur noch schwach braun gefärbt war. Bereits beim Lösen des Natriumsalzes in Wasser wurde die Furyl-glycidsäure teilweise in Freiheit gesetzt, die sofort unter starkem Aufschäumen in Kohlendioxyd und Furyl-acetaldehyd zerfiel. Als zur Vervollständigung der Spaltung verd. Schwefelsäure oder Essigsäure zugegeben wurde, polymerisierte sich die Hauptmenge des Aldehyds unter starker Verharzung, so daß beim Ausäthern nur noch eine kleine Menge extrahierbar war. Daher wurde das Natriumsalz zur Zersetzung in eine konz. wäßrige Weinsäure-Lösung, die mit Äther überschichtet war, in kleinen Portionen eingetragen und so dem schädlichen Einfluß der Säure entzogen. Da Furyl-acetaldehyd bei der Destillation auch unter verminderterem Druck ($Sdp_{15} 140-146^{\circ}$), zum großen Teil verharzt, so wurde die Reinigung durch Wasserdampf-Destillation vorgenommen, ohne vorher den Äther abzudestillieren. Die so erworbene ätherische Lösung gab nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Lösungsmittels unter verminderterem Druck bei Zimmer-Temperatur den reinen Furyl-acetaldehyd als fast farbloses, leicht bewegliches Öl von starkem Hyazinthen-Geruch.

0.1823 g Sbst.: 0.4368 g CO_2 , 0.1005 g H_2O .

$C_6H_8O_2$ (110.05). Ber. C 65.42, H 5.50. Gef. C 65.35, H 6.08.

Kondensation von Chlor-essigester mit Dibenzylketon.

Die Bildung von Dibenzyl-glycidsäure-ester und seine Verseifung zum Natriumsalz verlief glatt. Die beim Ansäuern zunächst als rot gefärbtes Öl erhaltenen Dibenzyl-glycidsäure erstarrte nach längerem Aufbewahren, und durch Verreiben mit verd. Alkohol wurde sie als weißes Krystallpulver erhalten.

0.1642 g Sbst.: 0.4584 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃ (268.13). Ber. C 76.98, H 6.02. Gef. C 76.14, H 6.37.

Ein Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, da sich die Säure bereits von 80° ab allmählich unter Bildung von Kohlendioxyd und Dibenzyl-acetaldehyd zersetzte. Diese Spaltung erfolgte nur recht langsam beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure. Der gebildete Dibenzyl-acetaldehyd erwies sich als schwer flüchtig mit Wasserdampf, so daß zu seiner Darstellung die mit Ton-scherben vermischte Glycidsäure in einem mit aufgesetztem Steigrohr versehenen Kolben allmählich bis auf 160° (Badtemperatur) erhitzt wurde. Zur Trennung von unveränderter Glycidsäure wurde mit konz. wäßriger Soda-lösung aufgekocht und dann der ungelöste Dibenzyl-acetaldehyd mit Äther aufgenommen. Der noch durch Verharzungsprodukte braun gefärbte Aldehyd bildete ein dickes Öl von starkem, anhaftendem Honig-Geruch. Aus 50 g Dibenzylketon wurden bei der nochmaligen Kondensation der unverseifbaren, hauptsächlich aus Dibenzylketon bestehenden Anteile und mehrfacher Wiederholung der Kohlensäure-Abspaltung beim Schmelzen der Dibenzyl-glycidsäure 26 g an rohem Dibenzyl-acetaldehyd = 50% d. Th. erhalten. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum destilliert, wobei zwischen 140—150°/1 mm ein klares, dickes, hellgelbes Öl überging.

0.1641 g Sbst.: 0.5172 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

C₁₆H₁₆O (224.13). Ber. C 85.66, H 7.20. Gef. C 85.96, H 7.24.

Die Aldehyd-Reaktionen des Dibenzyl-acetaldehyds sind infolge seines hohen Molekulargewichts nur wenig ausgeprägt. So verbindet er sich unter normalen Bedingungen nicht mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Phenyl-hydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin. Er reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, und auch ammoniakalische Silber-nitrat-Lösung wird in der Kälte nur schwach reduziert.

Als einziges Derivat wurde erhalten: Dibenzyl-acetaldazin, (C₆H₅.CH₂)₂CH.CH:N.N:CH.CH(CH₂.C₆H₅)₂, durch 3-stdg. Erhitzen der alkohol. Lösung mit überschüssigem, wasser-freiem Hydrazin im Rohr auf 135°. Das nach mehrmaligem Abdampfen mit Wasser durch Extraktion mit Äther erhaltene, zähe, gelbgefärbte Öl besaß keinen Aldehyd-Geruch mehr. Beim langsamen Verdunsten der methylalkohol. Lösung wurden Krystalle vom Schmp. 79° erhalten, die nochmals aus Methylalkohol umgelöst wurden.

0.1365 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 760 mm).

C₂₂H₂₂N₂ (444.28). Ber. N 6.31, Gef. N 6.23.