

Diacetyl-Derivat: Darstellung durch Erhitzen des Dioxyesters mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat; Schmp. nach dem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure 120°.

1.3-Dioxy-2-methyl-naphthalin (V, R=CH₃): Soweit es sich bei den folgenden Umsetzungen um alkal. Lösungen handelte, mußte unter Luftausschluß gearbeitet werden. 20 g 1.3-Dioxy-2-methyl-naphthalin-carbonsäure-(4)-äthylester wurden mit 30 g Bariumhydroxyd in 800 ccm Wasser 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Darauf wurde das Barium mit Natriumcarbonat-Lösung ausgefällt. Beim Ansäuern der entstandenen Lösung schied sich das 1.3-Dioxy-2-methyl-naphthalin aus, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 141° schmolz. Braunfärbung mit Eisenchlorid-Lösung.

C₁₁H₁₀O₃ (174.1) Ber. C 75.82 H 5.80 Gef. C 75.84 H 5.57.

Bei der Verseifung war also gleichzeitig Decarboxylierung eingetreten; Ausb. 9.9 g (70% d.Th.).

Diacetyl-Derivat: Farblose Nadeln aus 50-proz. Essigsäure vom Schmp. 120°.

C₁₅H₁₄O₄ (258.1) Ber. C 69.74 H 5.46 Gef. C 69.96 H 5.08.

Phtiokol(3'-Oxy-2-methyl-naphthochinon, VI, R=CH₃). 1.) aus 1.3-Dioxy-2-methyl-naphthalin (V, R=CH₃): 5 g 1.3-Dioxy-2-methyl-naphthalin wurden in 100 ccm 3-proz. Natronlauge gelöst und durch die Lösung ein lebhafter Sauerstoffstrom geleitet; die Lösung färbte sich tief braunrot. Nach dem Ansäuern, Abfiltrieren und Umkristallisieren aus 60-proz. Alkohol wird das Phtiokol in einer Ausbeute von 1.7 g (32% d.Th.) in gelben Nadeln vom Schmp. 173° erhalten.

2.) aus 1.3-Dioxy-2-methyl-naphthalin-carbonsäure-(4)-äthylester: 9.84 g 1.3-Dioxy-2-methyl-naphthalin-carbonsäure-(4)-ester wurden in eine Schüttelente gebracht, in die weiterhin nach gutem Evakuieren 100 ccm 6-proz. Natronlauge eingesaugt wurden. Dann wurde mit einem Sauerstoffgasometer verbunden und kräftig geschüttelt. Im Verlauf von etwa 2 Stdn. wurden 1610 ccm Sauerstoff aufgenommen (180% d.Th.). Ein Teil des überschüss. Sauerstoffs konnte als Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Nach dem Ansäuern wurden 5.69 g Phtiokol (75% d.Th.) erhalten.

C₁₁H₈O₃ (188.1) Ber. C 70.21 H 4.26 Gef. C 69.98 H 3.87.

Monoacetyl-Derivat: Nach dem Umkristallisieren aus 25-proz. Essigsäure Schmp. 106°.

C₁₃H₁₀O₄ (230.1) Ber. C 67.80 H 4.39 Gef. C 67.66 H 4.42.

18. Herbert Brintzinger und Joachim Janecke: Notiz über die Darstellung von Halogen-nitro-essigestern.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen aus Heidenheim/Brenz am 11. Oktober 1949.)

Es wird die Darstellung von in α -Stellung gleichzeitig durch Halogen und die Nitrogruppe substituierten Essigsäureestern beschrieben.

Eine große Zahl von Versuchen zur Darstellung des Chlor- bzw. Brom-nitro-essigsäure-phenylesters – also von Verbindungen mit Halogen und Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom – verlief zunächst ergebnislos.

Die verschiedenen, anfangs eingeschlagenen Wege zur Herstellung dieser Verbindungen waren:

1.) von Nitroessigsäure ausgehend die Herstellung von Nitroacetylchlorid, Veresterung desselben mit Phenol und Halogenierung des Kaliumsalzes des Nitroessigsäure-phenylesters;

2.) die Herstellung von Bromnitroacetylchlorid durch Einwirkung von Brom auf Nitroessigsäure in Gegenwart von rotem Phosphor und in Chloroformlösung oder durch die Reaktion von Phosphortrichlorid und Brom mit dem Dikaliumsalz der Nitroessigsäure und Veresterung des Bromnitroacetylchlorids mit Kaliumphenolat;

3.) die Umesterung von Nitro- oder Bromnitroessigsäureäthylester mit a) Phenol, b) Phenol + Phosphoroxychlorid, c) Phenol + Ameisensäure, d) Phenol + Phenylformiat.

Die nach 1. und 2. durchgeführten Versuche führten wegen der außerordentlichen Zersetzunglichkeit des Nitroacetylchlorids und Nitroacetylchlorids, die beide erhalten wurden, zu keinem Erfolg. Ebenso verliefen alle Umesterungsversuche mit Phenol nach 3.) ergebnislos. Die Neigung zur Veresterung der sauren phenolischen Hydroxylgruppe mit einer Säure ist eben sehr viel geringer als die der neutralen alkoholischen Hydroxylgruppe. Die Umesterung in der umgekehrten Richtung, also eines Säurephenylesters in einen Säurealkylester, läßt sich dagegen leicht durchführen.

Zum Erfolg führte folgende Synthese: Zunächst wurde der Acetessig-säure-phenylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (I), aus Diketen und Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator dargestellt, der anschließend mit in Essigsäureanhydrid gelöster konzentrierter Salpetersäure in Nitroessig-säure-phenylester übergeführt wurde.

Durch die Einwirkung von Kaliumcarbonat auf den Nitroessigsäure-phenylester erhält man dessen Kaliumsalz, das nun in Chloroform aufgeschlämmt durch Chlor, bzw. in Schwefelkohlenstoff durch Brom, in den Chlor-nitro-essigsäure-phenylester, $\text{ClCH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (II) bzw. in den Brom-nitro-essigsäure-phenylester (II, Br statt Cl) umgewandelt wird.

Der Chlor-nitro-essigsäure- β -chlor-äthylester wurde nach dem gleichen Aufbauprinzip dargestellt: Aus Diketen und Äthylenglykohydrin wurde bei Gegenwart einer katalytisch wirkenden kleinen Menge Schwefelsäure der Acetessig-säure- β -chlor-äthylester gewonnen, der mit konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid in Nitroessigsäure- β -chlor-äthylester übergeführt wurde. Mit Natriumäthylat in Äthanol erhielt man hieraus das Natriumsalz des Nitro-essigsäure- β -chlor-äthylesters, das nun mit Chlor zum Chlor-nitro-essigsäure- β -chlor-äthylester umgesetzt wurde.

Beschreibung der Versuche.

Acetessig-säure-phenylester (I): In eine etwa 50° warme Schmelze von 1 Mol Phenol, die etwa 5–6 Tropfen konz. Schwefelsäure als Katalysator enthält, läßt man 1 Mol Diketen langsam zutropfen. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur an; sie wird auf etwa 100° gehalten. Eine etwaige Reaktionsverzögerung, die gelegentlich eintreten kann, besonders wenn das Diketen schon längere Zeit gestanden hat, wird durch Zugabe eines weiteren Tropfens Schwefelsäure behoben. Nach beendetem Zutropfen läßt man erkalten, worauf die Masse krystallin erstarrt. Sollte dies nicht eintreten, kann man das entstandene Öl durch Schütteln mit Wasser zum Krystallisieren bringen. Man reinigt den Acetessig-säure-phenylester, indem man die noch feuchten Krystalle mit so viel Methanol versetzt, daß sie gerade mit Flüssigkeit bedeckt sind, dann bis zur klaren Lösung erwärmt und die Lösung kühlst, wobei große Prismen auskrystallisieren, die nach nochmaligem Umkrystallisieren ganz rein erhalten werden; farblose Prismen vom Schmp. 42.5° u. Sdp._s 136°.

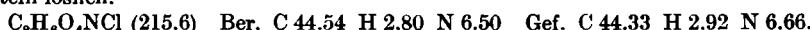
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (178.2) Ber. C 67.39 H 5.66 Gef. C 67.55 H 5.72.

Chlor-nitro-essigsäure-phenylester (II): Zu einer Lösung von 137 g Acetessig-säure-phenylester in 50 g Essigsäureanhydrid läßt man 54 g Salpetersäure (d 1.50 bis 1.52), gelöst in 54 g Essigsäureanhydrid, tropfen, wobei die Temperatur zwischen 30 und 35° zu halten ist. Das Reaktionsprodukt wird sofort in kaltes Wasser gegossen; es

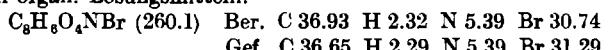
scheidet sich ein rotbraunes Öl ab, das in Äther aufgenommen und mehrmals mit Wasser ausgewaschen wird.

Der in der äther. Lösung vorhandene Nitroessigsäure-phenylester wird am besten sofort zum Kaliumsalz weiterverarbeitet, indem man die Lösung in einem geräumigen Kolben solange mit einer Emulsion aus gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung und dem gleichen Volumen Äthanol schüttelt, bis unter Kohlendioxyd-Entwicklung ein ockerfarbener zusammenhängender Brei entsteht. Das Produkt wird abgesaugt und noch feucht einige Male mit einem Alkohol-Äther-Gemisch durchgeschüttelt, um ein isonitrilähnlich riechendes Öl möglichst restlos zu beseitigen. Das so erhaltene Kaliumsalz des Nitroessigsäurephenylesters wird aus Äthanol umkrystallisiert; Ausb. 60 g. Es ist gut beständig im Gegensatz zum Nitroessigsäure-phenylester, der sich – auch i. Vak. – schon bei verhältnismäßig geringer Temperaturerhöhung zu zersetzen beginnt, und zum Ammoniumsalz, das durch Einleiten von Ammoniak in die alkohol.-äther. Lösung des Esters zu gewinnen ist, sich aber nach einigem Stehen an der Luft unter Bildung eines isonitrilähnlich riechenden ölichen Stoffs allmählich zersetzt. In die Flamme gebracht, verpufft es.

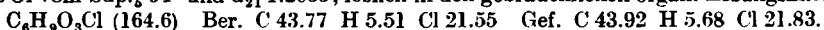
Zur Weiterverarbeitung auf Chlor-nitro-essigsäure-phenylester wird das noch feuchte Kaliumsalz mit Chloroform bis zur Bildung eines gut rührbaren Gemisches versetzt, in das Chlor eingeleitet wird, bis der Niederschlag farblos und in größerer, krystalliner Form erscheint und auf dem Nickelspatel erhitzt keine Verkohlung mehr zeigt. Etwa 50 g des Kaliumsalzes wurden so in etwa 30 Min. chloriert. Trockenes Kaliumsalz wird wesentlich weniger schnell chloriert; außerdem entstehen in diesem Falle mehr Nebenprodukte, da sich das trockene Salz nicht mehr in den für ein gleichmäßiges Chlorieren notwendigen feinen Verteilungszustand bringen lässt. Nach Entfernung des Niederschlags wird die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, nach Abdunsten des Lösungsmittels i. Vak. der Rückstand mit Äther aufgenommen und in der oben beschriebenen Weise mit einem Gemisch aus gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung und Äthanol in das Kaliumsalz des Chlor-nitro-essigsäure-phenylesters übergeführt, das, wie oben beschrieben, von auch hier auftretenden isonitrilartig riechenden Nebenprodukten gereinigt wird. Dann wird das Salz mit Wasser aufgenommen und unter Äther mit verd. Salzsäure der Chlor-nitro-essigsäure-phenylester in Freiheit gesetzt. Die äther. Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdunsten des Äthers i. Vak. 11 g eines braunroten Öls, das bei der Vakuumdestillation nach geringem Vorlauf konstant bei 136°/5 Torr überging. Gelbliches, geruchloses Öl vom Sdp.₅ 136° und d₂₀ 1.400; in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln löslich.



Brom-nitro-essigsäure-phenylester (II, Br statt Cl): 60 g des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen feingepulverten Kaliumsalzes des Nitroessigsäure-phenylesters werden anteilweise in eine Lösung von 50 g Brom in 100 ccm Schwefelkohlenstoff eingetragen, wobei unter Kaliumbromid-Ausscheidung Reaktion eintritt. Nach der Entfernung von Kaliumbromid und Schwefelkohlenstoff (i. Vak. bei 30°) verbleibt als Rohprodukt ein dunkles braunrotes Öl. Dieses wird, wie oben beschrieben, über das Kaliumsalz gereinigt, aus dem durch Zersetzen mit verd. Salzsäure unter Äther, Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat, Abdunsten des Äthers i. Vak., Trocknen bei 40° i. Vak. der Brom-nitro-essigsäure-phenylester als gelbbraune, klare ölige Flüssigkeit von ganz schwach stechendem Geruch erhalten wird. Beim Versuch der Vakuumdestillation zerstetze sich die Verbindung bei 5 Torr und 120°; Ausb. 30 g. d₂₁ 1.6262; löslich in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.



Acetessigsäure-β-chlor-äthylester: Zu 40.2 g Äthylenchlorhydrin gibt man zunächst ein wenig Diketen und eine Spur konz. Schwefelsäure und erwärmt das Gemisch auf 50°; dann fügt man das übrige Diketen (insgesamt 42 g) in 6 Anteilen zu, wobei durch Kühlen unter der Wasserleitung die Temperatur geregelt wird. Das Reaktionsprodukt wird i. Vak. destilliert. Wasserklares, ganz schwach nach Acetessigester riechendes Öl vom Sdp.₅ 94° und d₂₁ 1.2055; löslich in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.



Chlor-nitro-essigsäure- β -chlor-äthylester: Zur Lösung des wie oben beschrieben erhaltenen Acetessigsäure- β -chlor-äthylesters in 20 g Essigsäureanhydrid läßt man bei 30° ein Gemisch von je 25 g 100-proz. Salpetersäure (d 1.5) und Essigsäureanhydrid tropfen, wobei die Temperatur zwischen 30 und 35° zu halten ist. Ist die Säure zugesetzt, wird das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen. Hierbei setzt sich der Nitroessigsäure- β -chlor-äthylester als Öl ab; er wird mit Äther aufgenommen. Zu der äther. Lösung wird unter guter Kühlung eine Lösung von Natriumäthylat in Äthanol zugegossen bis keine Fällung mehr entsteht. Das entstandene Natriumsalz des Nitroessigsäure- β -chlor-äthylesters wird abgesaugt und mit absol. Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Hierdurch werden 26 g des farblosen, sehr beständigen und nicht hygrokopischen Natriumsalzes erhalten.

20 g dieses Natriumsalzes werden nun anteilweise in 50 ccm Chloroform eingetragen, durch welches Chlor perlt und das mit Eis gekühlt wird. Einige Zeit nach erfolgter Zugabe werden 20 ccm Wasser zugesetzt und die Chlorierung beendet, wenn ein deutlicher, bleibender Chlorgeruch festzustellen ist. Die abgetrennte Chloroformlösung wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Wasserklares, schwach esterartig riechendes, leicht reizendes Öl vom Sdp._{1,5} 95° und d₂₁ 1.501; löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Alkohol.

C₄H₆O₄NCl₂ (202.0) Ber. C 23.76 H 2.47 N 6.93 Cl 35.11

Gef. C 23.52 H 2.52 N 7.00 Cl 35.03.

Im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Estern wurde auch der Chlor-kohlensäure- β -nitro-äthylester dargestellt: In eine eisgekühlte Lösung von Phosgen in 100 ccm Chloroform werden unter gleichzeitigem weiteren Einleiten von Phosgen 12 g β -Nitro-äthanol, gelöst in 30 ccm Chloroform, langsam eingetropft, wobei sich die Reaktions-Lösung grün färbt und erwärmt. Die Erwärmung wird durch fort-dauernde Kühlung mit Eis abgebremst. Nach Beendigung des Zutropfens wird mit Natriumsulfat getrocknet. Man dunstet das Chloroform i. Vak. ab und fraktioniert das verbliebene Öl i. Vakuum. Farbloses, nahezu geruchloses Öl vom Sdp.₄ 103–104°, Sdp.₁₀ 111.5 bis 112° und d₂₁ 1.488; in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln löslich.

C₃H₄O₄NCl (153.5) Gef. C 22.82 H 2.65 N 9.15 Cl 23.09

Ber. C 23.45 H 2.63 N 9.13 Cl 23.10.

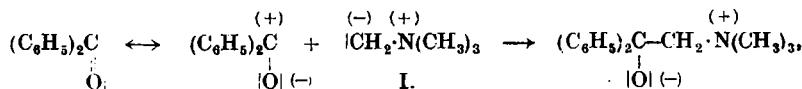
19. Georg Wittig und Konrad Nagel: Zur Umkehrbarkeit metall-organischer Additionsreaktionen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1949.)

An zwei Beispielen wird gezeigt, daß gewisse metallorganische Additionen nicht möglich sind, da die auf Umwegen hergestellten Addukte im Augenblick ihrer Bildung in ihre Komponenten zerfallen.

Nach Untersuchungen von G. Wittig und Mitarbb.¹⁾ addiert sich das aus Tetramethyl-ammonium-bromid und Phenyl-lithium erhältliche Trimethyl-ammonium-methylid (I) an Benzophenon:



wozu das Trimethyl-ammonium-fluorenylid (II) nicht befähigt ist. Das die treibende Kraft einer metallorganischen Umsetzung repräsentierende freie

¹⁾ G. Wittig u. G. Felletschin, A. 555, 135 [1944]; G. Wittig u. M. Rieber, A. 562, 179 [1949].