

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 hygroskopischen 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.

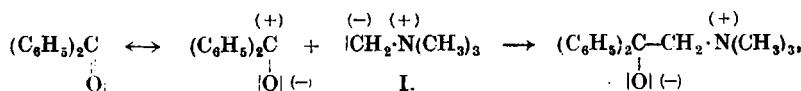
19. Georg Wittig und Konrad Nagel: Zur Umkehrbarkeit metall-organischer Additionsreaktionen.

[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:



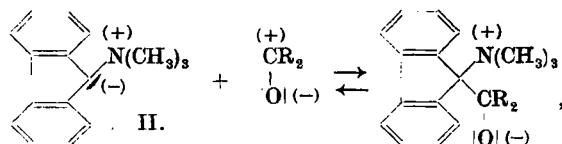
wozu das Trimethyl-ammonium-fluorenylid (II) nicht befähigt ist. Das die treibende Kraft einer metallorganischen Umsetzung repräsentierende freie

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

Elektronendublett von I, das gleichzeitig Träger der negativen Ladung ist, schiebt sich in die Oktettlücke der mesomeren Grenzform des Ketons ein, wobei das betainartige Carbinolat entsteht. Das Fluorenylid II kann diese Anlagerungsreaktion nicht eingehen, da das nichtanteilige Elektronendublett in der 9-Stellung mesomer in das Resonanzsystem der Doppelbindungs- oder π -Elektronen hineingezogen wird. Für diese Mesomerie spricht die gelbe Farbe des Fluorenylids, wohingegen das Trimethyl-ammonium-methylid farblos ist.

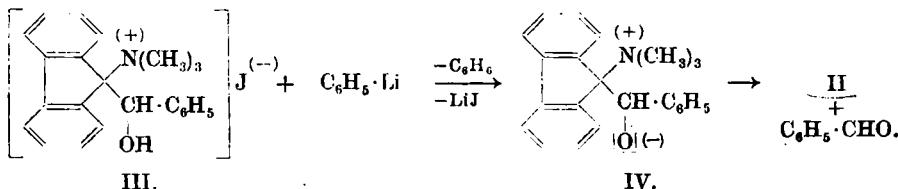
Da mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß auch sterische Momente mit sprechen, und daß additionsfreudigere Carbonylverbindungen das latente 9-Elektronenpaar in ihre Oktettlücke hineinzuziehen vermögen, versuchte man, Benzaldehyd und schließlich Formaldehyd an das Fluorenylid (II) anzulagern. Aber weder der eine noch der andere Aldehyd setzte sich mit dem Ylid um.

Diese vergeblichen Bemühungen, Ketone und Aldehyde an II zu addieren, schließen nicht aus, daß ein Gleichgewichtssystem gebildet wird:

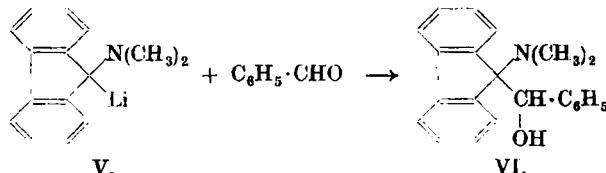


das aber praktisch vollständig nach der Seite der Addenden hin verschoben ist.

Wenn dem so ist, dann müßte umgekehrt das Betain IV, das man aus dem zugehörigen Ammoniumsalz III durch Metallierung herstellt, in das Ylid II und Benzaldehyd zerfallen:



Zur Synthese des Trimethyl-[9-(oxy-phenyl-methyl)-fluorenyl-(9)]-ammonium-jodids (III) wurde das mit Phenyl-lithium metallierte 9-Dimethylamino-fluoren (V) an Benzaldehyd angelagert²⁾:



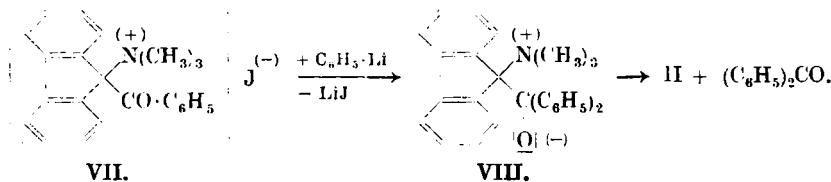
und das nach der Hydrolyse gewonnene tertiäre Amin VI mit Methyljodid in das quartäre Ammoniumsalz III übergeführt.

²⁾ Benzophenon geht diese Addition nicht ein.

Das in festem Zustande kurze Zeit haltbare Jodid zerfällt bereits in polaren Lösungsmitteln wie Äthanol oder Wasser, in denen unter Protonenabgabe IV entstehen kann, in Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammonium-jodid und Benzaldehyd. Die gleiche Aufspaltung ist bei Zugabe von ätherischer Phenyllithium-Lösung zu III zu beobachten, wobei der primär sich bildende Benzaldehyd mit dem metallorganischen Reagens Benzhydrol liefert. Eine glatte Zerlegung erreicht man mit Natriumäthylat in Äthanol; hierbei ließ sich das Trimethyl-fluorenyl-ammonium-jodid zu 80% und der Benzaldehyd, der als Phenylhydrazon charakterisiert wurde, zu 90% nachweisen. Unter der protoneneinfangenden Wirkung des Phenyl-, bzw. Äthylat-Anions bildet sich in beiden Fällen das Betain IV, das in Umkehrung der vergeblich erstrebten Addition von Benzaldehyd an das Fluorenylid II zu IV diese beiden Komponenten zurückliefert.

Im Anschluß daran unternahm man, das hypothetische Additionsprodukt von Benzophenon an das Trimethyl-ammonium-fluorenylid (II), dem die Formel VIII zuzuerteilen wäre, über sein zugehöriges Carbinol zu gewinnen und auf seine Neigung zum Zerfall hin zu untersuchen. Zur Synthese wurde das metallierte 9-Dimethylamino-fluoren (V) mit Benzoylchlorid in das 9-Dimethylamino-9-benzoyl-fluoren verwandelt. Dieses lieferte mit Methyljodid, sofern man Lösungsmittel fernhielt, das gewünschte Ammoniumjodid VII. Einen unmittelbaren Weg zum entsprechenden Chlorid eröffnet die Vereinigung von Trimethyl-ammonium-fluorenylid mit Benzoylchlorid. Da aber auch hier Solvenzien auszuschließen sind, die zur Reinigung des Ammoniumsalzes unvermeidbar wären, so entfiel dieses Darstellungsverfahren. Bei der Aufnahme in Wasser zerfallen diese Ammoniumhalogenide in Trimethyl-fluorenyl-ammonium-halogenid und Benzoesäure.

Addiert man nun an das Jodid VII Phenyl-lithium, dann bildet sich das Betain VIII, das aber spontan in Trimethyl-ammonium-fluorenylid (II) und Benzophenon zerlegt wird:



Da das Keton weiterreagierend in Tritanol übergeht, ist dieses nach der Hydrolyse des Ansatzes neben Trimethyl-fluorenyl-ammonium-jodid in Ausbeuten um je 70 % zu fassen.

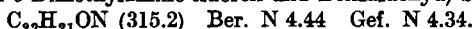
Benzophenon und Benzaldehyd können sich demzufolge an das Trimethylammonium-fluorenylid (II) nicht oder nur zu einem minimalen Bruchteil anlagern, da umgekehrt die zu erwartenden Addukte IV und VIII, die auf Umwegen zugänglich sind, in die zugehörigen Komponenten zerfallen. Nimmt man ein Dissoziationsgleichgewicht an, dann muß es praktisch ganz auf Seiten der Addenden liegen.

Beschreibung der Versuche.

A) Darstellung und Verhalten des Trimethyl-[9-(oxy-phenyl-methyl)-fluorenyl-(9)]-ammonium-jodids (III).

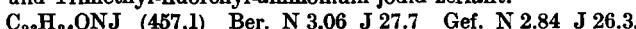
9-Dimethylamino-fluoren³⁾: Eine Mischung von 10 g (0.04 Mol) 9-Brom-fluoren⁴⁾ und 3 g (0.06 Mol) Dimethylamin in 30 g Nitromethan läßt man 1 Stde. unter guter Kühlung stehen, worauf das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert wird. Der Rückstand wird nach dem Aufnehmen in wenig verd. Salzsäure und Durchschütteln mit Äther unter Kühlung mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Öl wird ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Vakuumdestillation (Sdp.₂₀ 180°) gewinnt man das reine Amin vom Schmp. 49–50°; Ausb. 7.5 g.

9-Dimethylamino-9-[oxy-phenyl-methyl]-fluoren (VI): 1 g (0.005 Mol) 9-Dimethylamino-fluoren in 10 ccm absol. Äther wird (alle metallorganischen Umsetzungen unter Stickstoff) mit einer äther. Lösung von Phenyl-lithium (0.006 Mol) versetzt, wobei unter Erwärmung das in Äther mit leuchtend roter Farbe lösliche Dimethylamino-fluoren-lithium-(9) (V) entsteht. Bei Zugabe einer Lösung von frisch dest. Benzaldehyd (0.005 Mol) in 5 ccm absol. Äther verschwindet die rote Farbe unter Aufsieden des Lösungsmittels und es setzt sich ein weißer Niederschlag ab. Nach dem Zersetzen mit Wasser und dem Ausziehen des Amins mit verd. Salzsäure wird die wäßr. Schicht mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, das abgeschiedene Amin ausgeäthert und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan schmilzt es unter Zersetzung (Zerfall in 9-Dimethylamino-fluoren und Benzaldehyd) bei 128°.



Trimethyl-[9-(oxy-phenyl-methyl)-fluorenyl-(9)]-ammonium-jodid (III).

Darstellung: Eine Lösung von 1 g 9-Dimethylamino-9-[oxy-phenyl-methyl]-fluoren (VI) in überschüss. Methyljodid schied in 24 Stdn. farblose Krystalle aus, die nach kurzem Trocknen i. Vak. bei 20° bei 105–109° unt. Zers. schmolzen. Das Ammoniumjodid muß unverzüglich weiterverarbeitet und analysiert werden, da es allmählich in Benzaldehyd und Trimethyl-fluorenyl-ammonium-jodid zerfällt.



Eine Lösung des Salzes in Wasser oder Äthanol schied nach längerem Stehen Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammonium-jodid vom Schmp. 182° ab. Der gleichzeitig sich bildende Benzaldehyd wurde aus der Mutterlauge mit Phenylhydrazin als Phenylhydrazon vom Schmp. 137° (Mischprobe) gefaßt.

Verhalten gegen Phenyl-lithium: Eine Mischung von 1 g des Jodids wurde mit der äquiv. Menge Phenyl-lithium in Äther 48 Stdn. geschüttelt. Nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung wurde der Rückstand mit wäßr. Kaliumjodid-Lösung versetzt, wobei 0.4 g Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammonium-jodid vom Schmp. 182° ausfielen (Mischprobe). Aus der Ätherschicht ließen sich 0.3 g Benzhydrol vom Schmp. 68° (Mischprobe) isolieren; Spuren von Benzaldehyd erkannte man am Geruch.

Verhalten gegen Natriumäthylat: Eine Mischung von 1 g des Jodids mit 2 ccm einer 3 n-Lösung von Natriumäthylat in Äthanol wurde mit wenig Wasser und darauf mit der äquiv. Menge Phenylhydrazin versetzt, wobei 0.33 g Benzaldehyd-phenylhydrazon vom Schmp. 137° entstanden. Außerdem wurden 0.6 g Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammonium-jodid vom Schmp. 182° gewonnen.

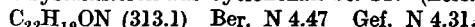
B) Darstellung und Verhalten des Trimethyl-[9-benzoyl-fluorenyl-(9)]-ammonium-jodids (VII).

9-Dimethylamino-9-benzoyl-fluoren: Zu einer aus 2 g (0.01 Mol) 9-Dimethylamino-fluoren und 0.012 Mol Phenyl-lithium in Äther wie oben bereiteten Lösung von 9-Dimethylamino-fluoren-lithium-(9) (V) läßt man unter Kühlung eine Lösung von 1.4 g (0.01 Mol) Benzoylchlorid in 10 ccm absol. Äther zutropfen. Nach der übli-

³⁾ Abgeänderte Vorschrift von T. S. Stevens, Journ. chem. Soc. London 1930, 2115.

⁴⁾ Dargestellt nach G. Wittig u. F. Vidal, B. 81, 370 [1948].

chen Aufarbeitung gewinnt man 1.5 g 9-Dimethylamino-9-benzoyl-fluoren, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 147° (Zers.) schmilzt.



Trimethyl-[9-benzoyl-fluorenyl-(9)]-ammonium-jodid (VII). Darstellung: Eine Lösung von 1 g 9-Dimethylamino-9-benzoyl-fluoren in 4.2 g Methyljodid schied das Ammoniumsalz beim Stehen über Nacht krystallin ab. Nach dem Waschen mit Äther auf dem Tonteller zeigte es den Schmp. 148° (Zers.); Ausb. 1.3 g. Die Mischprobe mit dem Ausgangsamin schmolz 10° tiefer. Beim Versuch, das Jodid aus Methanol umzukristallisieren, erfolgte eine teilweise Zersetzung.



Verhalten gegen Phenyl-lithium: Eine Mischung von 1 g des Jodids mit der äquiv. Menge Phenyl-lithium in Äther wurde 24 Stdn. geschüttelt. Sie wurde kanariengelb von dem sich bildenden Trimethyl-ammonium-fluorenylid, das nach der Hydrolyse als Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammonium-jodid (0.44 g) nachgewiesen wurde. Außerdem ließen sich 0.4 g Tritanol und wenig Benzoesäure abtrennen.

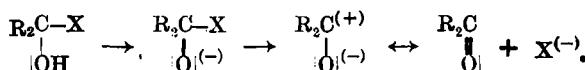
Verhalten gegen Natronlauge: Bei Zugabe von Natronlauge zum Ammoniumjodid spaltete sich dieses in Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammonium-jodid vom Schmp. 182° und in Benzoesäure vom Schmp. 121°.

20. Georg Wittig, Ursula Todt und Konrad Nagel: Zur Umkehrbarkeit von Kondensationsreaktionen in alkalischem Medium.

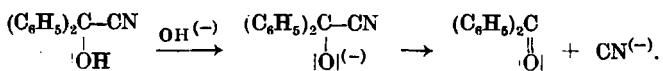
[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Freiburg/Breisg. und Tübingen.]
(Eingegangen am 12. Oktober 1949.)

Der in der vorstehenden Mitteilung geführte Nachweis, daß gewisse metallorganische Addukte in ihre Komponenten zerfallen, liefert den Schlüssel zum Verständnis dafür, daß einige hier aufgezählte, alkalisch geleitete Kondensationen ausbleiben. Da Kondensationsreaktionen in alkalischem Medium umkehrbar sind, kann das Gleichgewicht des Systems in besonders gelagerten Fällen praktisch vollständig nach der Seite der Addenden verschoben sein, so daß eine Nichtkondensierbarkeit der Reaktionspartner vorgetäuscht wird. Andere zu deuten ist die mangelnde Kondensationsbereitschaft von Benzophenon und Fluoren mit Malonester, die hier interpretiert wird.

In der vorstehenden Mitteilung wurde der Nachweis erbracht, daß gewisse beständige Carbinole bei Entzug ihres Protons in Carbinolate übergehen, die spontan in ihre beiden Addenden zerfallen:



Ein instruktives Beispiel für diesen Vorgang bietet das Benzilsäure-nitril¹⁾, das in sauren Medien wie Eisessig unverändert bleibt, dagegen in Natronlauge sofort zu Benzophenon und Cyanid-Ion aufgespalten wird:



Diese Erkenntnis und die Schlußfolgerung, daß umgekehrt aus instabilen Carbinolaten bei Protonenzuführung beständige Carbinole entstehen können,

¹⁾ G. Wittig u. U. Pockels, B. 69, 791 [1936].