

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

$C_{22}H_{19}ON$ (313.1) Ber. N 4.47 Gef. N 4.31.

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 umzukrystallisieren, erfolgte eine teilweise Zersetzung.

$C_{25}H_{22}ONJ$ (455.1) Ber. N 3.07 Gef. N 2.65.

Verhalten gegen Phenyl-lithium: Eine Mischung von 1 g des Jodids mit der äquiv. Menge Phenyl-lithium in Äther wurde 24 Std. 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°.

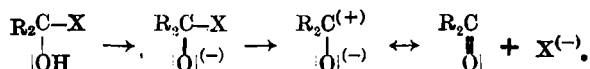
20. Georg Wittig, Ursula Todt und Konrad Nagel: Zur Umkehrbarkeit von Kondensationsreaktionen in alkalischem Medium.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Freiburg/Breisg. und Tübingen.]

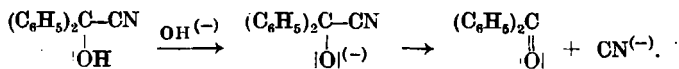
(Eingegangen am 12. Oktober 1949.)

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. Anders zu deuten ist die mangelnde Kondensationsbereitschaft von Benzophenon und Fluorenon 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 Benzilsäurenitril¹⁾, das in sauren Medien wie Eisessig unverändert bleibt, dagegen in Natronlauge sofort zu Benzophenon und Cyanid-Ion aufgespalten wird:

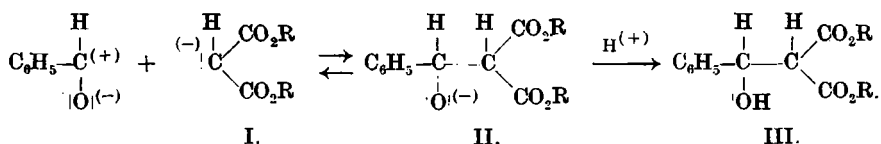


Diese Erkenntnis und die Schlußfolgerung, daß umgekehrt aus instabilen Carbinolaten bei Protonenzuführung beständige Carbinole entstehen können,

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

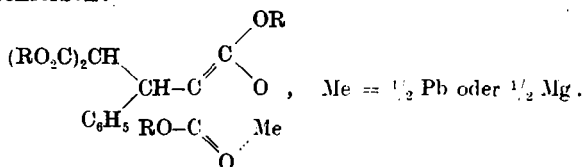
sind bedeutungsvoll für das Verständnis des Ablaufes von Kondensationsreaktionen in alkalischen Medien, zu denen die Aldol- und Esterkondensationen gehören.

Während Malonester und Benzaldehyd in Gegenwart von basischen Katalysatoren wie Aminen oder Natriumäthylat in Äthanol leicht zum Benzal-malonester reagieren (Knövenagelsche Synthese), bleibt die Reaktion aus, wenn man nach E. Müller, H. Gawlick und W. Kreutzmann²⁾ den aus Tritylnatrium und Malonester hergestellten Natrium-malonester an Benzaldehyd anzulagern versucht. E. Müller³⁾ erklärt diesen negativen Befund, den wir auch bei Kondensationsversuchen mit Lithium- bzw. Kalium-malonester und Benzaldehyd bestätigen konnten, überzeugend damit, daß sich das freie Elektronendublett im Carbeniat-Ion I nicht in die Oktettlücke der Aldehydgruppe einschieben kann, da es mesomer beansprucht wird. Wenn ein Gleichgewicht zwischen den Addenden und dem Addukt besteht, muß es daher überwiegend auf seiten der Komponenten liegen:



Die Analogie zwischen diesem Vorgang und der in der vorstehenden Mitteilung erwähnten ausbleibenden Addition von Trimethyl-ammonium-fluorenylid an Benzaldehyd oder Benzophenon liegt auf der Hand.

In diesem Zusammenhange interessierte das Verhalten des Magnesium- und Blei-malonesters gegenüber Benzaldehyd, da hier wegen der gegenüber den Alkalimetall-malonestern weniger polaren metallorganischen Bindung mit einem abweichenden Verhalten bei der Kondensation gerechnet wurde. In der Tat erfolgte in beiden Fällen bei der Umsetzung mit Benzaldehyd in Äther auch unter Ausschluß von Protonendonatoren eine Kondensation, die über die Knövenagelsche Reaktion hinausgehend zum Benzal-dimalonester führte⁴⁾. Die Erklärung hierfür ist vielleicht die, daß sich die O-Me-Bindungen von Zwischen- und Endprodukt infolge Chelatbildung in ihrer Polarität den OH-Bindungen nähern; danach wäre das Endprodukt der Kondensation wie folgt zu schreiben:



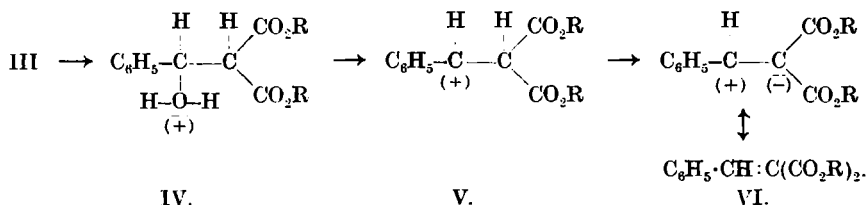
²⁾ A. 515, 97 [1935].

³⁾ „Neuere Anschauungen d. org. Chemie“ (Berlin 1940), S. 333; B. Eistert, „Tautomerie und Mesomerie“ (Stuttgart 1938), S. 133.

⁴⁾ Hiermit im Zusammenhang dürften die kondensierenden Eigenschaften von Blei-acetat in Essigsäureanhydrid stehen, die von R. Kuhn u. A. Winterstein (Helv. chim. Acta 11, 109 [1928]) entdeckt und zum Aufbau von Diphenyl-polyenen erfolgreich verwertet wurden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Additionsreaktionen und nun in sinngemäßer Übertragung auch Kondensationen in alkalischem Milieu nur dann ermöglicht werden, wenn die entstehenden Carbinolat-Ionen in die stabilen zugehörigen Carbinole verwandelt werden, wenn also z. B. II bei der Knövenagelschen Kondensation in Gegenwart von protonenliefernden Stoffen in III übergehen kann. Wirksame Katalysatoren müssen daher Protonen-acceptoren enthalten, die zur Bildung von Carbeniat-Ionen (z.B. I) erforderlich sind, und gleichzeitig Protonendonatoren, die die entstehenden Addukte (II) in Carbinole überführen. Auf diese Voraussetzung hat bereits A. C. Cope⁵⁾ hingewiesen, der die Bedingungen der Knövenagelschen Reaktion unter Anwendung verschiedener Kondensatoren wie Piperidin-Piperidinacetat oder Acetamid-Eisessig systematisch untersuchte und verbesserte. Die Kondensationsgeschwindigkeiten werden hierbei im wesentlichen von der Säure-Basen-Wirksamkeit der Katalysatoren im Sinne der Brönstedtschen Definition bestimmt.

In Gegenwart von Protonenspendern wie Alkohol, also bei der Vereinigung einer ätherischen Lösung von Malonester und Benzaldehyd mit Natriumäthylat, bildet sich der Benzal-malonester. Der Vereinigung von Malonester mit Benzaldehyd, die über die Stufen I und II zum Carbinol III führt, folgt bei der Knövenagelschen Synthese die Abspaltung von Wasser unter Bildung von Benzal-malonester. Der Chemismus ist so zu deuten, daß sich gegenwärtige Protonen an das Hydroxyl von III anlagern (zu IV), wodurch die Abspaltung von Wasser (zu V) und dann einem Proton (zu VI) unter Bildung von Benzal-malonester ermöglicht wird:



Diese Stufenfolge von Reaktionen, die ausgehend vom Malonester und Benzaldehyd schließlich zum Benzal-malonester führen, ist umkehrbar über alle Zwischenglieder, wie auf Grund der nachweislich⁶⁾ reversiblen Aldolkondensation und verwandter Vorgänge anzunehmen ist. Daß dies der Fall ist, beweist das Verhalten des Benzal-malonesters in Äther gegenüber Kaliumhydroxyd. Während Natriumäthylat den Erwartungen entsprechend wirkungslos ist, läßt sich mit feuchtem Kaliumhydroxyd eine Aufspaltung herbeiführen, bei der Benzaldehyd über sein Phenylhydrazon in 25-proz.

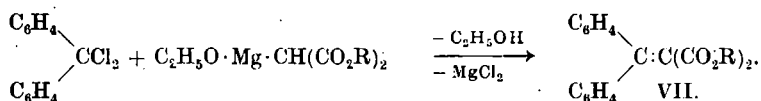
⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2327 [1937].

⁶⁾ Vergl. F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. **494**, 263 [1932]; W. Langenbeck u. R. Sauerbier, B. **70**, 1540 [1937]; G. Wittig u. H. Hartmann, B. **72**, 1387 [1939]. T. Kommenos gewann aus Äthyliden-malonester mit Barytwasser außer den Spaltprodukten die Oxäthyl-malonsäure (A. **218**, 157 [1883]).

Ausbeute nachzuweisen war. Benzal-dimalonester läßt sich mit Natrium-äthylat in Alkohol in Natrium-malonester und Benzal-malonester zerlegen (Umkehrung der Michaelischen Kondensation^{7,8}).

Die hier nachgewiesene Umkehrbarkeit von alkalisch verlaufenden Kondensationen wurde nun an solchen Kondensationsprodukten studiert, die sich unter den üblichen Bedingungen nicht bilden und daher nur auf Umwegen darstellbar sind. Zur Untersuchung gelangten die beiden Malonester-Derivate 2-Diphenylen-äthen-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (VII, R = CH₃) und 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (VIII, R = C₂H₅). Alle Versuche⁹, diese ungesättigten Verbindungen durch Kondensation von Fluorennon bzw. Benzophenon mit Malonester zu gewinnen, scheiterten, wohingegen die Umsetzung der beiden Ketone mit Cyanessigester zum 2-Diphenylen- bzw. 2.2-Diphenyl-äthen-1-cyan-carbonsäure-(1)-ester gelang, sofern man als Kondensationsmittel Ammonium-acetat und Acetamid in Eisessig anwandte¹⁰.

Da aber die beiden Cyanester-Derivate allen Versuchen trotzten, sie durch Veresterung der Cyangruppe in VII und VIII zu verwandeln¹¹, wählte man als Ausgangsbasis zur Kondensation Fluorenondichlorid und Benzophenondichlorid. Diese ließen sich schließlich mit dem von H. Lund¹² zu ähnlichen Reaktionen verwendeten Äthoxymagnesium-malonester in siedendem Xylol zu den gewünschten Kondensaten VII und VIII umsetzen:



Der auf dem gleichen Wege synthetisierte 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1)-ester (VIII) zeigt die von F. Adickes¹³ angegebenen Eigenschaften. Die von ihm beschriebene Umsetzung von Benzophenondichlorid mit Natriummalonester in alkoholischer Lösung konnten wir aller-

⁷⁾ Vergl. P. L. de Benneville, D. D. Clagett u. R. Connor, Journ. org. Chem. **6**, 690 [1941]; H. Meerwein u. W. Schürmann, A. **398**, 206 [1913].

⁸⁾ Ein eindrucksvolles Beispiel für die Umkehrbarkeit der Kondensationsreaktionen ist auch der Austausch des Malonester-Restes gegen die Cyanessigester-Gruppe beim Benzal-malonester unter dem Einfluß von Diäthylamin; vergl. L. Claisen u. L. Crismer, A. **218**, 129 [1883]; A. Kötze, Journ. prakt. Chem. [2] **75**, 498 [1907]; F. Meisel u. J. Scheiber, B. **48**, 260 [1915].

⁹⁾ Nähere Einzelheiten s. Konrad Nagel, Dissertat. Tübingen 1949.

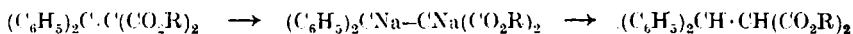
¹⁰⁾ Vergl. G. Wittig u. H. Hartmann, Fußn. ⁶⁾; A. C. Cope u. C. Hofmann, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 3452 [1941].

¹¹⁾ Die gleichen Beobachtungen haben G. Heyl u. V. Mayer (B. **28**, 1799 [1895]) und P. Pfeiffer, J. Engelhardt u. W. Alfuß (A. **467**, 164 [1928]) an ähnlichen Verbindungen gemacht.

¹²⁾ B. **67**, 935 [1934].

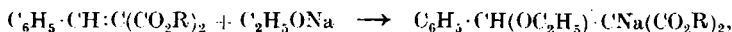
¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **145**, 238 [1936].

dings nicht reproduzieren¹⁴⁾. In ihren Eigenschaften erinnert die Verbindung VIII an das Tetraphenyläthen; Brom gegenüber verhält sie sich indifferent, während Natrium ein scharlachrotes Metall-Addukt liefert, das bei der Hydrolyse in den bereits bekannten Benzhydryl-malonester übergeht:



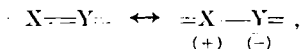
VIII.

Um nun die Umkehrbarkeit der Knövenagelschen Kondensation zu prüfen, wurden Benzal-malonester sowie VII und VIII unter gleichen Bedingungen mit einer Suspension von Kaliumhydroxyd in feuchtem Äther einige Zeit geschüttelt. Dabei entstanden in allen drei Fällen Niederschläge, die aus den Kaliumsalzen der z. Tl. verseiften Ester bestanden. Aber nur der Benzal-malonester lieferte außerdem Benzaldehyd (25%), während VII und VIII unverändert zurückgewonnen wurden. Weiterhin wurde festgestellt, daß Benzal-malonester in absol. Äther Natriumäthylat anzulagern vermag, wie bereits bekannt ist¹⁵⁾:



während VII und VIII dazu nicht befähigt sind.

Aus diesen Versuchen folgt, daß Voraussetzung zur Aufspaltung der C=C-Bindung eine Anlagerung von Natriumäthylat oder Kaliumhydroxyd ist. Über das letztgenannte Addukt erfolgt dann in Umkehrung des vorher gebrachten Schemas I \rightarrow VI der Zerfall. Das Unvermögen von VII und VIII, sich unter den angewandten Bedingungen aufzuspalten, ferner die mangelnde Kondensationsbereitschaft des Fluorenon und Benzophenon sind Erscheinungen, die gemeinsam gedeutet werden können. Vorbedingung zur Kondensierbarkeit sowohl wie zur Aufspaltung ist die Bereitschaft der C=O-Bindung im Keton und der C=C-Bindung im Kondensat, Reaktionspartner anzulagern. Diese Additionsfähigkeit wiederum ist von der Fähigkeit der Doppelbindungen, in den polaren Grenzzustand überzugehen, abhängig



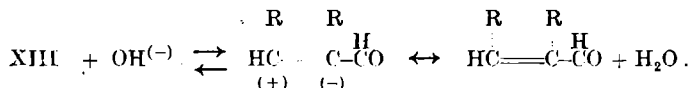
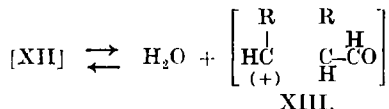
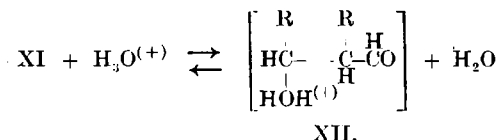
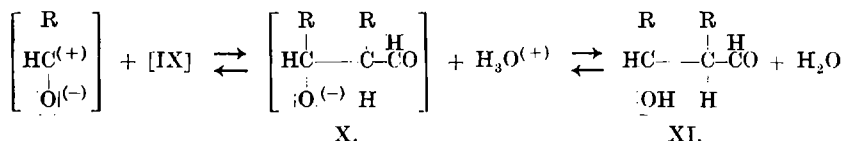
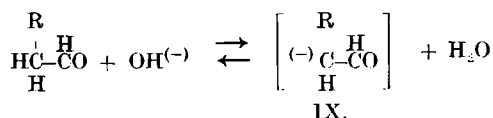
da nur über diesen die Aufnahme von Ionen oder polaren Molekeln erfolgt. Je mehr Doppelbindungen sich mit der X=Y-Bindung konjugieren, um so

¹⁴⁾ Auch der unter völligem Ausschluß von Alkohol durch Umsetzung von Malonester mit Trityl-lithium hergestellte Lithium-malonester konnte mit Benzophenondichlorid nicht kondensiert werden. In diesem Zusammenhang beobachtete man, daß beim Zusatz der orangefarbenen Trityl-lithium-Lösung zum Malonester in absol. Äther die Farbe nur solange verschwindet, bis ein Wasserstoffatom im Malonester durch Lithium ersetzt ist. Der Dilithium-malonester ist also nicht darstellbar. Das ist insofern bemerkenswert, als in der Literatur mitunter der Dinatrium-malonester zu Formulierungen verwendet wird. Unter den üblichen Bedingungen der Darstellung aus Malonester und Natriumäthylat wird Alkohol frei, der die Bildung des Dinatrium-malonesters von vornherein ausschließt.

¹⁵⁾ C. Liebermann, B. **26**, 1877 [1893]; F. Adickes, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 322 [1932].

schwieriger wird sich diese zur polaren Grenzform aufrichten, da die entsprechend den zunehmenden Mesomeriemöglichkeiten sich vertiefende Energiemulde dem widersteht, aus der heraus unter Energiezufuhr die Aktivierung zur polaren Grenzstruktur möglich ist. Zwei Phenyle in der Nachbarschaft der Doppelbindung verhindern daher die Kondensation und ihre Umkehrung, während beim Benzaldehyd und Benzal-malonester die reaktionshemmenden Faktoren entfallen.

Auf Grund der hier beschriebenen Versuche und angestellten Betrachtungen kann man den Vorgang der Aldolkondensation in die folgenden Teilprozesse¹⁶⁾ zerlegen, die im Hinblick auf die zellmöglichen Bedingungen bedeutungsvoll sein dürften:



Voraussetzung für die Aldolkondensation ist die Anwesenheit eines Katalysators, der gleichzeitig Protonen zu binden und geben vermag. Im einfachsten Falle genügt dieser Forderung das Wasser mit seinen Hydroxonium- und Hydroxyl-Ionen. Entsprechend ließe sich die Rolle des Piperidin-Piperidinacetates deuten; das Amin wirkt als Protonenfänger stärker als Wasser, gleichzeitig liefert die Essigsäure die notwendigen Protonen. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung hängt von der Wahl des Katalysators ab und die Lage des Gleichgewichts von den Versuchsbedingungen und den strukturellen Eigenheiten der Reaktionspartner.

¹⁶⁾ Vergl. auch W. Dirscherl u. H. U. Bergmeyer, B. 82, 291 [1949]; H. Henecka, B. 81, 197 [1948].

Beschreibung der Versuche.

A) Zur Kondensation von Benzaldehyd mit Malonester.

Alkalimetall-malonester und Benzaldehyd: Eine Lösung von 4.75 g (0.017 Mol) Triphenylmethyl-chlorid in 110 ccm absol. Äther werden mit 2 g Lithium-Schnitzeln unter Stickstoff 2 Tage geschüttelt. Nach Absitzen und Dekantieren der orange-farbenen Lösung des Trityl-lithiums durch Glaswolle in ein zweites Rohr spült man mit 40 ccm Äther nach und fügt zu dem Dekantierten soviel Malonsäure-diäthylester, bis die Farbe verschwunden ist. Dazu benötigt man 2.2 g Malonester (0.014 Mol). Nach Zusatz von 5.4 g (0.05 Mol) Benzaldehyd zu dem entstandenen Lithium-malonester schüttelt man den Röhreninhalt 3 Tage und gießt ihn in 30 ccm 10-proz. Essigsäure.

Nachdem mit Hydrogensulfit-Lauge der vorhandene Benzaldehyd aus der äther. Schicht entfernt ist, gewinnt man nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers 1.7 g Malonester vom Sdp.₁₂ 88–90° zurück, ferner Triphenylmethan vom Schmp. 90–91°; Kondensationsprodukte wurden nicht gefunden.

In analoger Weise mit Natrium- und Kalium-malonester durchgeführte Versuche führten ebenfalls zum unveränderten Ester und Aldehyd zurück.

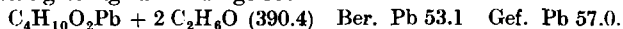
Eine Lösung von 3 g (0.02 Mol) Malonester und 2 g (0.02 Mol) Benzaldehyd in 20 ccm absol. Äther wird mit einer Suspension von 0.17 g (0.0025 Mol) reinem Natrium-äthylat in wenig absol. Äther versetzt und 2 Tage sich selbst überlassen. Nach dem Abfiltrieren von geringen Mengen (60 mg) Natriumbenzoat säuert man mit Essigsäure an, trocknet die äther. Schicht und verjagt das Lösungsmittel. Bei der Vakuumdestillation (12 Torr.) werden im Vorlauf 3.1 g (62%) einer Mischung von Benzaldehyd und Malonester zurückgewonnen und 0.8 g Benzal-malonester vom Sdp.₁₂ 178° aufgefangen. Der Destillationsrückstand liefert nach Zugabe von Anilin in Äthanol noch 0.4 g β -Anilino-benzyl-malonester vom Schmp. 100° (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁷⁾); Ausb. an Benzal-malonester demnach 22% d.Theorie.

Magnesium-dimalonester und Benzaldehyd: Man stellt nach der Vorschrift von H. Lund¹⁸⁾ aus 8 g (0.05 Mol) Malonsäure-diäthylester und 0.65 g (0.025 Gramm-atom) Magnesium in 20 ccm absol. Äthanol unter Zusatz von 0.5 ccm Tetrachlorkohlenstoff Magnesium-dimalonester her, der i.Vak. bei 80° vom Lösungsmittel befreit wird. Bei Zugabe von 5.3 g (0.05 Mol) Benzaldehyd in 15 ccm absol. Äther erwärmt sich die Mischung, die man einen Tag stehen läßt. Nach dem Eingießen in Essigsäure und nach dem Durchschütteln der äther. Schicht mit Hydrogensulfit-Lauge trocknet man sie und entfernt den Äther.

Bei der anschließenden fraktionierten Destillation (12 Torr.) gehen bei 89–90° 2 g Malonester über und nach der Sublimation von 0.3 g Benzoesäure (ab 140°) bei 220–234° 6.5 g Benzal-dimalonester als gelbliches Öl; Ausb. etwa 60%. Da der Ester noch bei der Destillation entstandene Zerfallsprodukte, Benzal-malonester und Malonester enthält, werden diese i.Hochvak. entfernt.

Zum Konstitutionsbeweis wurde 1 g des Rückstandes 30 Stdn. mit konz. Salzsäure auf 120–130° und nach dem Verjagen der Salzsäure das Verseifungsprodukt auf 200–220° erhitzt. Dabei verwandelte sich die Benzal-dimalonsäure in β -Phenyl-glutarsäure und die noch beigemengte Benzal-malonsäure in Zimtsäure, die mit heißem Benzol ausgezogen wurde. Die aus Benzol auskrystallisierende Phenyl-glutarsäure schmolz bei 138 bis 139° (Mischprobe).

Blei-dimalonester und Benzaldehyd: Zu einer aus 1 g Kalium und 20 ccm absol. Äthanol bereiteten Lösung von Kaliumäthylat fügt man 3.8 g Bleichlorid, erhitzt das Ganze 5 Stdn. unter Rückfluß und dekantiert die noch heiße Lösung vom nichtumgesetzten Bleichlorid und entstandenem Kaliumchlorid. Beim Erkalten scheidet sich das Blei-äthylat in derben, durchsichtigen Krystallen ab; Ausb. 40%. Die Krystalle, die an der Luft zersetzlich sind, werden durch Dekantieren, Waschen mit absol. Äthanol und Umlösen aus diesem gereinigt und kurz getrocknet.



¹⁷⁾ I. Goldstein, B. 28, 1451 [1895].

¹⁸⁾ B. 67, 937 [1934].

Danach enthält das Bleiäthylat 2 Mol. Äthanol. Die Analysenreinheit wurde nicht angestrebt, zumal bei längerem Trocknen i. Vak. Bleioxyd gebildet wird.

Zu einer Suspension von 4 g (0.01 Mol) Bleiäthylat in 15 ccm absol. Äther gibt man 3.5 g (0.02 Mol) Malonester. Beim Stehenlassen über Nacht bildet sich die milchige Emulsion des Blei-dimalonesters, dessen Entstehung durch Spuren von Kaliumäthylat beschleunigt wird, ohne daß sich an dem nachfolgenden Kondensationsverlauf etwas ändert. Nach Zusatz von 1.5 g (0.014 Mol) Benzaldehyd läßt man die Mischung 1 Tag stehen, wobei sich die Emulsion in ein farbloses Pulver verwandelt. Man zersetzt das Ganze mit Essigsäure, schüttelt die äther. Schicht mit Hydrogensulfid-Lauge durch, trocknet und verjagt den Äther. Bei der nachfolgenden Fraktionierung (12 Torr.) destilliert bei 80–90° Malonester und bei 215–230° Benzal-dimalonester (1.9 g) über. Seine Verseifung und Aufarbeitung wie oben liefert β -Phenyl-glutarsäure vom Schmp. 138–139°.

B) Versuche zur Darstellung von 2-Diphenyl-äthen-dicarbonensäure-(1.1)-ester (VII).

2-Diphenyl-äthen-1-cyan-carbonsäure-(1)-äthylester: 2 g (0.02 Mol) Cyanessigester werden mit 3.5 g (0.02 Mol) Fluorenol in 5 ccm Eisessig mit je 0.2 g Acetamid und Ammoniumacetat 3 Stdn. auf 140–150° erhitzt, wobei das entstehende Wasser mit einem Teil des Eisessigs so abdestilliert wird, daß sich in einer Vorlage 2 ccm Flüssigkeit kondensieren. Bei der Aufarbeitung fallen aus der eingeeengten Ätherlösung viereckige orangefarbene Blättchen aus, die aus Äthanol umkrystallisiert werden. Schmp. 123.5–124°; Ausb. 3.7 g.

$C_{18}H_{13}O_2N$ (275.1) Ber. C 78.52 H 4.76 Gef. C 78.11 H 4.38.

Zur Veresterung wurde eine Aufschlammung von 1 g des Cyanesters in 5 g absol. Äthanol, das kalt mit Chlorwasserstoff gesättigt und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt war, 5 Stdn. im verschlossenen Rohr auf 140–150° erhitzt. Man gewann 0.83 g Ausgangssubstanz zurück.

2-Diphenyl-äthen-dicarbonensäure-(1.1)-dimethylester (VII, R=CH₃): 0.06 Mol nach H. Lund¹²⁾ hergestellter Äthoxymagnesium-malonester werden auf dem Wasserbad i. Vak. vom überschüss. Alkohol und Malonester befreit und in 30 ccm trockenem Xylol aufgelöst. Nach Zugabe von 14 g (0.06 Mol) 9.9-Dichlor-fluoren vom Schmp. 103° erhitzt man die Mischung auf 140°, wobei die Umsetzung unter Aufschäumen einsetzt und das Reaktionsgut unter Dunkelrotfärbung erstarrt. Der freiwerdende Alkohol wird laufend abdestilliert, das Gemisch nach Beendigung der Blasenbildung mit verd. Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert.

Da das nach dem Vertreiben des Äthers zurückgebliebene Kondensat nicht zur KrySTALLISATION zu bringen ist, wird es in Äthanol aufgenommen und mit 40-proz. Kalilauge auf dem Wasserbad verseift. Die verd. wäßr. Lösung wird ausgeäthert und angesäuert. Das abgeschiedene Öl nimmt man in Äther auf und fügt nach dem Trocknen so lange eine äther. Diazomethan-Lösung hinzu, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Öl erstarrt nun und liefert nach zweimaligem Auskochen mit Ligroin (Sdp. 60–80°) 7 g orangefarbene Krystalle vom Schmp. 88–92°. Durch weiteres dreimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin, das verlustreich ist, erhält man den reinen Ester vom Schmp. 101° in dunkelgelben Krystallen.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.1) Ber. C 73.44 H 4.80 Gef. C 73.51 H 4.75.

C) Versuche zur Darstellung des 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonensäure-(1.1)-esters (VIII).

2.2-Diphenyl-1-cyan-äthen-carbonsäure-(1)-äthylester: 2 g (0.02 Mol) Cyanessigsäure-äthylester und 3.5 g (0.02 Mol) Benzophenon werden in 5 ccm Eisessig mit je 0.2 g Acetamid und Ammoniumacetat 6 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Das entstehende Wasser zusammen mit Eisessig (2 ccm) läßt man hierbei abdestillieren. Das ausgeätherte Kondensat wird zweimal aus Äthanol umkrystallisiert. Schmp. 110–111°; Ausb. 2 g.

$C_{18}H_{15}O_2N$ (277.1) Ber. C 77.95 H 5.45 Gef. C 77.76 H 4.95.

1 g dieses Cyanesters wurde in einer Lösung von 5 ccm mit Chlorwasserstoff kalt gesättigtem Äthanol unter Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Stdn. im verschlossenen Rohr auf 150–160° erhitzt. Da sich das entstandene Öl nicht verseifen ließ, konnte es sich nicht um den gewünschten Ester der 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1) handeln.

2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (VIII, $R = C_2H_5$): 0.06 Mol Äthoxymagnesium-malonsäure-diäthylester werden in absol. Äther mit 14 g (0.06 Mol) Diphenyldichlormethan¹⁹⁾ vom Sdp.₁₂ 160° homogen gemischt. Nach Verjagen des Äthers erhitzt man den Rückstand auf 100°, wobei man den unter starkem Schäumen entweichenden Alkohol abdestillieren läßt. Nach dem Aufhören der Blasenbildung zersetzt man den Kolbeninhalt mit verd. Schwefelsäure und äthert aus. Aus dem öligen Rückstand des getrockneten Auszuges krystallisieren prismatische Säulen, die nach zweimaligem Umlösen aus Ligroin bei 75° schmelzen; Ausb. 11.5 g²⁰⁾.

Die Verseifung der äthanol. Lösung des Esters mit 40-proz. wäbr. Kalilauge führte zur 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 195° unt. Zers. schmolz. Die hierbei entstandene β . β -Diphenyl-acrylsäure²¹⁾ zeigte den Schmp. 158°.

Eine Lösung von 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1)-ester in absol. Äther wurde unter Stickstoff mit Natriumstaub geschüttelt und die scharlachrote Lösung des Metall-Adduktes mit Wasser zersetzt. Hierbei gewann man den Benzhydryl-malonsäure-diäthylester vom Schmp. 55°. Die Mischprobe mit einem nach E. P. Kohler²²⁾ dargestellten Vergleichspräparat zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

D) Versuche zur Spaltung der kondensierten Malonester.

Benzal-malonsäure-diäthylester (VI): Eine Lösung von 0.248 g (0.001 Mol) Benzal-malonester in 15 ccm Äther (enthaltend 0.001 Mol Wasser) wird mit 0.001 Mol gepulvertem Kaliumhydroxyd 72 Stdn. bei 20° geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt (0.136 g) und angesäuert. Die auskrystallisierte Benzal-malonsäure schmolz bei 195° unter Aufschäumen. Aus der äther. Lösung gewinnt man nach Zusatz von *p*-Nitro-phenylhydrazin 0.064 g des Benzaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazons vom Schmp. 194°. Die Ausbeute an Benzaldehyd beträgt danach 25% d. Theorie.

2-Diphenylen-äthen-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (VII, $R = CH_3$): Der mit 0.294 g (0.001 Mol) Ester wie beim Benzal-malonester durchgeführte Spaltungsversuch liefert 0.107 g Kaliumsalz der 2-Diphenylen-äthen-dicarbonsäure, deren gelbe Krystalle wegen Substanzmangels nicht weiter gereinigt werden konnten. Aus der äther. Lösung gewinnt man 0.210 g des unveränderten Esters zurück; Fluorenon war nicht nachweisbar.

0.15 g Diphenylen-äthen-dicarbonsäureester wurden 7 Stdn. mit überschüss. methanol. Kalilauge unter Rückfluß gekocht. Nach dem Durchschütteln mit Äther, der keinen Rückstand hinterließ, schieden sich aus der angesäuerten wäbr. Schicht 0.137 g 2-Diphenylen-äthen-dicarbonsäure-(1.1) aus.

2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (VIII, $R = C_2H_5$): Der mit 0.342 g (0.001 Mol) Ester wie beim Benzal-malonester durchgeführte Spaltungsversuch lieferte 0.100 g Kaliumsalz der 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1). Die in Freiheit gesetzte Säure schmolz bei 195° (Zers.). Aus der äther. Lösung erhielt man 0.230 g des unveränderten Esters zurück; Benzophenon war nicht nachweisbar.

0.2 g Diphenyl-äthen-dicarbonsäureester wurden 6 Stdn. mit überschüss. Kalilauge gekocht. Nach dem Durchschütteln mit Äther schieden sich aus der angesäuerten wäbr. Lösung 0.175 g 2.2-Diphenyl-äthen-dicarbonsäure-(1.1) vom Zersp. 195° aus.

¹⁹⁾ J. F. Norris, R. Thomas u. B. M. Brown, B. 43, 2958 [1910].

²⁰⁾ F. Adickes (s. Fußn. ¹³⁾) gibt den Schmp. 71–72° an.

²¹⁾ E. P. Kohler, Journ. Amer. chem. Soc. 34, 138 [1905].

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 34, 134 [1905].

Benzal-dimalonsäure-diäthylester: Nach dem Auflösen von 0.5 g Natrium in 10 ccm absol. Äthanol fügt man 2 g Benzal-malonester hinzu und läßt die Mischung einen Tag stehen. Nach dem Eingießen in Essigsäure äthert man diese aus, schüttelt den äther. Extrakt mit Hydrogensulfid-Lauge durch, wobei kein Benzaldehyd nachweisbar ist, und destilliert nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers den Rückstand bei 12 Torr. Hierbei gewinnt man 0.3 g Malonsäure-diäthylester vom Sdp. 89–90° und 1 g Benzal-malonsäure-diäthylester vom Sdp. 175–186°. Der zu dessen Charakterisierung mit Anilin in Benzol hergestellte β -Anilino-benzyl-malonester schmolz bei 98° und gab mit einem Vergleichspräparat keine Schmp.-Erniedrigung.

21. Kurt Brand und Anita Busse-Sundermann: Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien und 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2); XVI. Mitteil. über Reduktion organischer Halogenverbindungen und Verbindungen der Tetra-arylbutanreihe*).

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1949.)

Darstellung und Eigenschaften von Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien und von 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) werden beschrieben und ihre Absorptionsspektren mit denen anderer Butatriene und Butine verglichen.

1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.2.3.3-tetrachlor-butan (II) vom Schmp. 238 bis 239° wurde in recht befriedigender Ausbeute durch Reduktion von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (I) in Exluan-06¹⁾-Lösung mit Wasserstoff und Palladium-Zinkoxyd²⁾ gewonnen. Beim Behandeln seiner mit etwas Wasser versetzten Lösung in Exluan-05¹⁾ mit Zinkstaub ging es in das in zwei Stereoisomeren mögliche 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (III) über; es wurde aber nur die bei 208–209° schmelzende Form erhalten.

Die bisher dargestellten 1.1.4.4-Tetraaryl-2.3-dichlor-butene-(2) (analog III) geben beim Kochen mit äthyl- oder amylalkoholischer Natriumäthylat-Lösung meist schon in kurzer Zeit zwei Mol. Chlorwasserstoff unter vorwiegender Bildung von Tetraarylbutatrienen (analog IV) ab. Nebenher wurden außer beim 1.1.4.4-Tetra-[4-chlor-phenyl]- und beim 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (III, statt $-C_6H_3(CH_3)_2$ $-C_6H_4Cl$ bzw. $-C_6H_4Br$) bisher noch nicht in analysenreinem Zustande isolierte Verbindungen erhalten, die beim Kochen ihrer alkoholischen, mit etwas Eisessig versetzten Lösung in 1-Aryl-3-diarylmethylen-indene (analog V) übergehen³⁾.

1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (III) dagegen setzte der Abspaltung von Chlorwasserstoff und der Überführung in Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV) erheblichen Widerstand entgegen, und erst durch mindestens 20-stdg. Kochen mit einer verhältnismäßig konzentrierten Lösung von Natriumamylat

*) XV. Mitteil.: B. 75, 1819 [1942].

¹⁾ Exluane sind besonders reine Dioxane (Lieferfirma: Haardt & Co., Düsseldorf).

²⁾ K. Brand u. Dora Krücke-Amelung, B. 72, 1037 [1939].

³⁾ s. Literatur z. B. bei K. Brand u. D. Krücke-Amelung, B. 72, 1036, 1038 [1939].