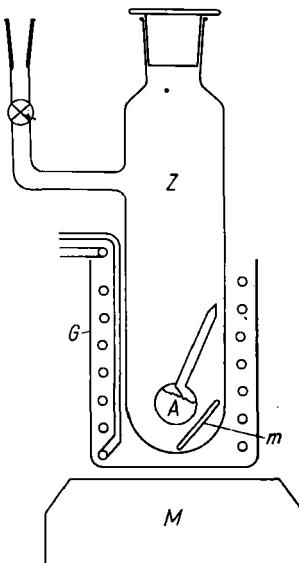


Einwaage 0.640 g; titriert 0.639 g (umgerechnet auf $Mg(C_2H_5)_2$).

5. Löslichkeitsbestimmungen: In das Zertrümmerungsgefäß Z der Abbild. 3 wird nach Evakuieren und anschließendem Füllen mit reinem Stickstoff eine angeritzte Ampulle mit der reinen metallorganischen Verbindung und ein Rührer m für magnetische Rührung gegeben und darauf wieder evakuiert. Nach Zertrümmerung der Ampulle mit Hilfe des Magnetrührers M wird das Gefäß an eine Hochvak.-Apparatur angesetzt und das betreffende Lösungsmittel isotherm aufkondensiert. Anschließend wird nach Füllen des Gefäßes mit Stickstoff und Auftauen des Lösungsmittels die Lösung auf 25° erwärmt, um die Substanz unter Rühren soweit als möglich in Lösung zu bringen. Darauf stellt man das Gefäß in ein durch einen Thermostaten auf 20° gehaltenes Bad G und röhrt von unten 10 Stdn. mit dem Magnetrührer M, da die untersuchten Verbindungen leicht übersättigte Lösungen bilden. Nach Absetzen der Kristalle wird mit einer Fortuna-Pipette eine bestimmte Menge der gesättigten Lösung abpipettiert, das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure zersetzt und das Metall mit Titriplex III titriert.



Abbild. 3. Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit metallorganischer Verbindungen

172. Hermann Stetter und Eberhardt Siehnhold: Eine neue Methode zur Darstellung langketiger Carbonsäuren, XII. Mitteil.¹⁾: Notiz über die Herstellung langketiger Carbonsäuren, ausgehend von aromatischen o-Halogen-carbonsäuren

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 19. April 1955)

Aus den durch Kondensation von Dihydroresorcin mit o-Brombenzoësäure und 2,5-Dibrom-terephthalsäure gebildeten Kondensationsprodukten konnten durch Säurespaltung 4-Oxo-5-[2-carboxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(1) und 5,5'-[2,5-Dicarboxy-p-phenyl]-bis-[4-oxo-pantan-carbonsäure-(1)] erhalten werden. Durch Wolff-Kishner-Reduktion dieser Ketosäuren bilden sich die entsprechenden carbonylfreien Carbonsäuren.

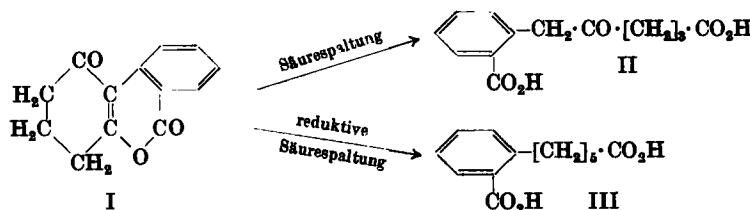
o-Brom-benzoësäure lässt sich in Gegenwart von Kupfersalzen mit den Alkali-verbindungen von CH-aciden-Verbindungen wie Acetylaceton, Malonester und Acetessigester kondensieren²⁾. Mit dem Ziel der Synthese von Cannabinol, ist unter den gleichen Bedingungen 1-Amyl-cyclohexandion-(3,5) mit 2-Brom-4-methyl-benzoësäure kondensiert worden³⁾.

¹⁾ XI. Mitteil.: H. Stetter, Ch. Büntgen u. M. Coenen, Chem. Ber. 88, 77 [1955].

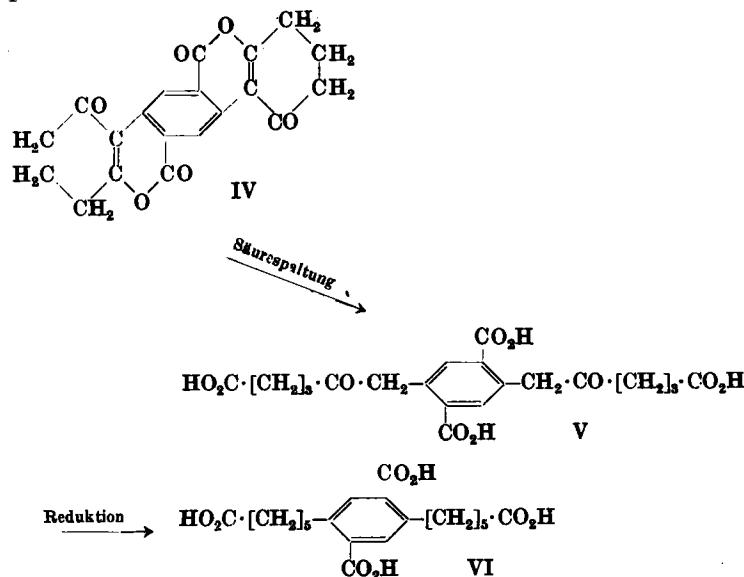
²⁾ R. H. Hurtley, J. chem. Soc. [London] 1929, 1870.

³⁾ R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 62, 2197 [1940].

Wir haben *o*-Brom-benzoësäure mit dem Kaliumsalz des Dihydroresorcins in wäßriger Lösung unter Zusatz von Kupfersulfat kondensiert. Unter gleichzeitiger Lactonbildung erhält man das Kondensationsprodukt I in 54-proz. Ausbeute. Dieses Lacton I ergibt beim Kochen mit Bariumhydroxydösung in normaler Weise 4-Oxo-5-[2-carboxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(1) (II) (Ausb. 96 % d. Th.). Durch reduktive Säurespaltung⁴⁾ lässt sich das Lacton I direkt in 67-proz. Ausbeute in 5-[2-Carboxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(1) (III) überführen.



Als weiteres Beispiel für die Kondensation mit *o*-Halogen-carbonsäuren wurde 2,5-Dibrom-terephthalsäure unter den gleichen Bedingungen mit Dihydroresorcin kondensiert. Dabei bildet sich das Dilacton IV in 42,5-proz. Ausbeute. Auch hier lässt sich die Säurespaltung in normaler Weise mit Bariumhydroxydösung durchführen. Man erhält 5,5'-[2,5-Dicarboxy-*p*-phenylen]-bis-[4-oxo-pentan-carbonsäure-(1)] (V) in 53-proz. Ausbeute. Infolge der Unlöslichkeit des Materials gelang es hier nicht, durch reduktive Säurespaltung des Dilactons IV direkt 5,5'-[2,5-Dicarboxy-*p*-phenylen]-bis-[pentan-carbonsäure-(1)] (VI) zu erhalten. VI bildet sich aber durch Wolff-Kishner Reduktion von V glatt in 76-proz. Ausbeute.



⁴⁾ H. Stetter u. W. Dierichs, Chem. Ber. 85, 290 [1952].

Versuche, in der gleichen Weise 3-Brom-phthalsäure, 3,6-Dibrom-phthalsäure, 1-Brom-naphthoësäure-(2) und 3-Brom-naphthoësäure-(2) mit Dihydroresorcin zu kondensieren, führten nicht zum Erfolg. In all diesen Fällen wurden die Halogensäuren aus dem Reaktionsgemisch unverändert zurück erhalten.

Beschreibung der Versuche⁵⁾

Lacton I: Zu einer Lösung von 4.0 g (0.1 Mol) Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser gibt man 5.6 g (0.05 Mol) Dihydroresorcin und 10.1 g (0.05 Mol) *o*-Brom-benzosäure. Nach Zusatz von 1.5 g krist. Kupfersulfat zu der klaren Lösung erhitzt man das Reaktionsgemisch unter Röhren und Rückfluß. Kurz vor Erreichung der Siedetemperatur färbt sich die Lösung braunschwarz, und etwa 5 Min. später beginnt die Abscheidung von nadelförmigen Kristallen. Nach 1 Stde. läßt man erkalten und filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Er bildet die Hauptmenge des Reaktionsproduktes und ist von ziemlicher Reinheit. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und erhält noch eine geringfügige Abscheidung von I. Das Rohprodukt wird aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 5.7 g (54% d. Th.), Schmp. 172°.

$C_{13}H_{10}O_3$ (214.2) Ber. C 72.88 H 4.71 Gef. C 72.61 H 4.63

4-Oxo-5-[2-carboxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(1) (II): 50 g krist. Bariumhydroxyd kocht man in 140 ccm Wasser auf und filtriert heiß. Nach Zugabe von 7.6 g des Lactons I kocht man die Lösung 30 Stdn. unter Rückfluß. Aus der noch heißen Lösung fällt man das überschüss. Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd. Das Carbonat wird abfiltriert, mit 200 ccm Wasser ausgekocht und erneut filtriert. Die Filtrate werden vereinigt und i. Vak. auf 100 ccm eingeengt. Die erkaltete Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert. Das ausfallende gelbe Öl erstarrt nach dem Anreiben kristallin. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Benzol ausgekocht und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 8.7 g (96% d. Th.), Schmp. 134°.

$C_{13}H_{14}O_5$ (250.2) Ber. C 62.39 H 5.64 Gef. C 62.08 H 5.51

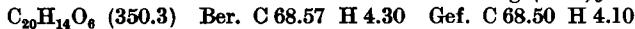
5-[2-Carboxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(1) (III): 9.5 g feingepulvertes Natriumhydroxyd werden in 70 ccm Diäthylenglykol eingetragen und auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis sich der größte Teil gelöst hat. Nach Zugabe von 10 g Lacton I erwärmt man das Gemisch, bis die Innentemperatur 150° beträgt, und hält noch 1/2 Stde. bei dieser Temperatur, damit die Aufspaltung des Lactonringes vollständig ist. Darauf läßt man auf 100° abkühlen und fügt 6 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat hinzu. Durch Zugabe von wenig Methanol stellt man die Siedetemperatur auf ca. 125° ein, kocht bei dieser Temperatur 30 Stdn. unter Rückfluß, destilliert dann Methanol, Wasser und überschüss. Hydrazinhydrat ab, steigert die Siedetemperatur auf 195° (Temperaturmessung in der Flüssigkeit) und kocht bei dieser Temperatur weitere 12 Stdn. rückfließend. Nach Abkühlen verdünnt man mit der 6fachen Menge Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Es scheidet sich ein braunes Öl ab, das mit Äther extrahiert wird. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man den Äther ab. Der beim Anreiben und längerem Stehenlassen kristallin werdende Rückstand wird in siedendem Kohlenstofftetrachlorid aufgenommen. Dabei bleibt eine geringe Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung ungelöst, die nicht näher untersucht wurde. Nach längeren Stehenlassen der abfiltrierten Lösung im Eisschrank erhält man die Säure III in kristalliner Form. Zur Reinigung kann man sie aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisieren. Ausb. 6.7 g (67% d. Th.), Schmp. 99°.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 66.38 H 6.84

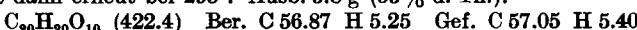
Dilacton IV: Zur Lösung von 13.0 g Natriumhydroxyd in 180 ccm Wasser gibt man 18.0 g Dihydroresorcin, 26.5 g 2,5-Dibrom-terephthalsäure und, nachdem eine klare Lösung entstanden ist, 4.0 g krist. Kupfersulfat. Man erhitzt unter Röhren und

⁵⁾ Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt.

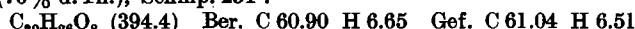
Rückfluß 80 Min. zum Sieden, filtriert nach Erkalten den ausgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und löst in verd. Natronlauge. Nach Abfiltrieren des unlöslichen fällt man das Dilacton IV mit verd. Salzsäure und trocknet. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die sich ab 360° braun färben und sich bei 380° zersetzen. Ausb. 11.9 g (42.5% d. Th.).



5.5'-[2,5-Dicarboxy-p-phenylen]-bis-[4-oxo-pentan-carbonsäure-(1)] (V): 120 g krist. Bariumhydroxyd werden in 260 ccm Wasser heiß gelöst und filtriert. Nach Zugabe von 6.0 g des Dilactons IV erhitzt man 42 Stdn. unter Rückfluß. Eine vollständige Lösung tritt dabei erst nach etwa 12 Stdn. ein. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei II. Aus Eisessig erhält man nadelförmige Kristalle, die bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen. Bei weiterem Erhitzen erstarrt die Schmelze bei 245° wieder kristallin und schmilzt dann erneut bei 295°. Ausb. 3.8 g (53% d. Th.).



5.5'-[2,5-Dicarboxy-p-phenylen]-bis-[pentan-carbonsäure-(1)] (VI): Zu einer unter leichtem Erwärmen hergestellten Lösung von 8.0 g feingepulvertem Natriumhydroxyd in 80 ccm Diäthylenglykol gibt man 4.2 g der Ketocarbonsäure V, erhitzt 1/2 Stde. auf dem Wasserbad zu klarer Lösung, fügt 4 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat zu und stellt die Siedetemperatur durch Zugabe von wenig Methanol auf ca. 125° ein. Nach 6stdg. Kochen unter Rückfluß destilliert man Methanol, Wasser und überschüss. Hydrazinhydrat ab, bis die Temperatur der siedenden Lösung 195° beträgt, und erhitzt weitere 20 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen säuert man mit Salzsäure an. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ameisensäure umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (76% d.Th.), Schmp. 254°.



173. Dieter Klamann*) und Helmuth Bertsch: Friedel-Crafts-Reaktionen einiger β-Chloräthyl-Verbindungen

[Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien u. dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 21. April 1955)

Bei der Reaktion von aliphatischen und aromatischen [β-Chloräthyl]-sulfiden und -äthern mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden die Sulfide hauptsächlich die jeweiligen β-Phenyl-Verbindungen neben geringen Mengen an 1,2-Bis-arylmercapto-äthanen, während die Äther nicht kondensieren, sondern unter Chlorwasserstoff-Elimination nur die entsprechenden Vinyl-Verbindungen als definierte Substanzen liefern; die Reaktionsbereitschaft nimmt bei beiden Typen in der Reihe *p*-Tolyl->*n*-Butyl->Phenyl-Derivat ab. Das [β-Chloräthyl]-*p*-tolyl-sulfon reagiert etwa im gleichen Maß wie das Phenylsulfid. Beim β-Chloräthan-α-sulfosäure-chlorid werden dagegen die Sulfogruppe und das β-Chloratom unter Bildung von Styrol und Dibenzyl abgespalten.

Wohl sind zahlreiche Arbeiten über die Reaktionsfähigkeit aliphatisch gebundenen β-ständigen Halogens unter Berücksichtigung des Charakters von Schlüsselatomen bekannt, doch handelt es sich fast ausschließlich um kineti-

*) Neue Anschrift der Verfasser: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.